# ИЗВЕСТИЯ
# АКАДЕМИИ НАУК СССР

## СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ



Т. XXII № 6

1958

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

Т. XXII 1958 № 6

ИЮНЬ



Материалы XI Всесоюзного совещания по атомной спектроскопии
под общей редакцией д-ра физ.-мат. наук **В. К. Прокофьева**
и д-ра физ.-мат. наук **А. Р. Стриганова**

Адрес редакции: Москва Б-64, Подсосенский пер., 21, тел. Б 7-19-46.

Т-06348 Подписано к печати 21/VI- 1958 г. Тираж 3050 экз. Зак. 420
Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$ Бум. л. $3^1/_2$. Печ. л. 9,6 Уч.-изд. л. 9,2

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

*Материалы*
*XI Всесоюзного совещания*
*по атомной спектроскопии*

(Москва, 2—10 декабря 1957 г.)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

С. Л. МАНДЕЛЬШТАМ

## ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО

Товарищи, наше XI Всесоюзное совещание по спектроскопии собирается в дни, непосредственно следующие за празднованием 40-летия Великой Октябрьской социалистической революции. Комиссия по спектроскопии АН СССР и Оргкомитет решили посвятить наше совещание этой знаменательной дате.

Спектроскопия, как и все другие области науки, достигла в нашей стране за эти 40 лет весьма значительных успехов. В СССР были сделаны крупнейшие спектроскопические открытия — я имею в виду комбинационное рассеяние света и явление Вавилова—Черенкова, и внесен решающий вклад в многочисленные разделы спектроскопии атомов и молекул — достаточно указать здесь на работы Д. С. Рождественского, С. И. Вавилова, Г. С. Ландсберга, В. А. Фока, А. Н. Теренина, В. Н. Кондратьева и их многочисленных сотрудников и учеников. Значительное развитие получила в нашей стране прикладная спектроскопия — атомный и молекулярный спектральный анализ, ставшие ныне незаменимым орудием научного исследования и контроля производства. В научных институтах, высших учебных заведениях и промышленности СССР работает несколько тысяч спектроскопистов. Создано спектральное приборостроение, обеспечивающее нас первоклассной спектральной аппаратурой.

Успехам советской спектроскопии за 40 лет мы посвящаем сегодня специальный доклад С. Э. Фриша.

В этом году советская физика и вся мировая наука, а в особенности мы, спектроскописты, понесли тяжелейшую, невозвратимую потерю — скончался академик Григорий Самуилович Ландсберг, выдающийся ученый, признанный глава советских спектроскопистов, организатор и руководитель Комиссии по спектроскопии и наших совещаний.

Г. С. Ландсбергу принадлежат крупнейшие открытия и создание новых областей спектроскопических исследований, с его именем связано развитие в нашей стране спектрального анализа — одного из важнейших применений физики.

Мы будем особенно остро чувствовать эту утрату в дни нашего совещания; всем памятно, какую большую роль в успешном ходе совещаний играло личное участие в них Григория Самуиловича.

Позвольте просить вас почтить его память вставанием.

Наше XI Совещание отличается от предыдущих совещаний. Число участников и докладов на последних нескольких совещаниях показало чрезвычайно быстрый рост. Последнее, львовское, совещание привлекло около 1600 участников и на нем было сделано 300 докладов. Это привело к тому, что основная работа совещания протекала в секциях, и это препятствовало большинству участников слушать многие интересовавшие их доклады. Поэтому Комиссией по спектроскопии было принято решение попытаться в дальнейшем устраивать раздельно совещания, посвящаемые физическим вопросам атомной и молекулярной спектроскопии, и совещания, посвящаемые применениям спектроскопии, чередуя их, с годичным интервалом. Настоящее XI Совещание посвящается физическим проблемам спектроскопии, следующее XII Совещание будет посвящено прикладной спектроскопии. При этом в программу настоящего Совещания вклю-

чены также не все вопросы физической спектроскопии, а лишь некоторые из них: это теоретическое и экспериментальное определение атомных констант, спектроскопия плазмы, спектроскопия кристаллов (включая проблему экситона), спектроскопия переходных состояний (пар — жидкость — твердое тело), исследования межмолекулярных взаимодействий спектроскопическими методами. Вместе с тем, в отличие от предыдущих совещаний, в программу настоящего Совещания включены вопросы молекулярной люминесценции. Эти вопросы по существу не отделимы от перечисленных вопросов молекулярной спектроскопии и поэтому естественно их включение в нашу программу.

Разумеется, разделение на вопросы, относящиеся к физической спектроскопии и спектроскопии прикладной, во многих случаях в значительной мере условно. При этом надо иметь в виду, что на XII Совещании, посвящаемом прикладной спектроскопии, предполагается очень полно представить работы физического характера — по обоснованию практических методов анализа. Поэтому в ряде случаев, когда решался вопрос об отнесении представленного доклада к XI или XII Совещаниям, решение могло быть не однозначным.

Составляя повестку Совещания, Оргкомитет также отошел от традиционного распределения докладов на молекулярную и атомную секции. За последние годы наметилось опасное разделение спектроскопистов на «молекулярных» и «атомных». Чтобы дать возможность участникам Совещания слушать и обсуждать интересующие их доклады по всем разделам спектроскопии, все утренние заседания сделаны объединенными. На каждом заседании по возможности представлены доклады, имеющие более общий интерес, по разнообразным вопросам атомной и молекулярной спектроскопии. Вечером работают две секции, на которых стоят доклады более специального характера, но эти секции также не имеют выраженный «атомный» или «молекулярный» характер.

Рассматривая повестку нашего Совещания, мы можем отметить в качестве отрадного факта увеличение числа теоретических работ. Как известно, большинство физиков-теоретиков было в последние годы отвлечено другими вопросами, и это крайне невыгодно отразилось на уровне всей спектроскопической работы в целом. В настоящее время положение, хотя и медленно, изменяется в лучшую сторону. Растет, хотя и недостаточно быстро, число исследований, выполненных при помощи электронносчетных машин, значительно увеличивающих возможности наших теоретиков.

Большое число докладов посвящено проблеме экситона. Если на львовском совещании мы смогли посвятить этому вопросу лишь несколько докладов, то теперь этой интересной проблеме посвящается свыше десяти теоретических и экспериментальных сообщений.

Хорошо представлены другие вопросы спектроскопии кристаллов, исследования межмолекулярных взаимодействий и молекулярной люминесценции. Несколько слабее представлены вопросы спектроскопии атомов.

Как и в прошлые годы, лишь очень небольшое число исследований посвящено радиоспектроскопии. К сожалению, это, по-видимому, характеризует состояние дела в СССР — совершенно недостаточное развитие в нашей стране этой важной области спектроскопических исследований.

К нашему глубокому сожалению, на Совещании не представлены и работы астрофизиков.

Хотя вопросы аппаратуры будут в основном рассматриваться на XII Совещании, Оргкомитет счел желательным поставить на настоящем Совещании информационный доклад о новых спектроскопических приборах. Нужно также указать на информационный доклад по вопросам документации инфракрасных спектров. Организация такой документации в СССР является одной из ближайших основных задач Комиссии по спектроскопии и представляется целесообразным обменяться мнениями о наиболее подходящей форме этой документации.

Рассматривая нашу повестку, следует иметь в виду, что нас отделяют от прошлого совещания не два года, как обычно, а всего лишь несколько более года. Тем не менее, как вы видите, повестка Совещания полнокровна и состоит из большого числа важных и интересных докладов. Это позволяет нам с законной гордостью говорить о высоком уровне спектроскопических исследований в нашей стране. Вместе с тем, уже по повестке Совещания видно, что в общем фронте исследований по спектроскопии имеется ряд пробелов, а по некоторым вопросам и серьезное отставание от уровня мировой науки. Президиум Академии наук СССР отнес проблему «Спектроскопия атомов и молекул и ее применения для исследования строения и состава вещества» к числу важнейших проблем советской науки. Под руководством и при участии акад. Г. С. Ландсберга был составлен пятилетний план основных исследований по этой проблеме, объединяющий работу ряда институтов Академии наук СССР, Академий наук союзных республик, высших учебных заведений и институтов промышленности. Создан совет по проблеме, призванный координировать все эти исследования.

Немаловажной частью этой работы по координации являются наши совещания, в том числе и настоящее Совещание. Мы рассчитываем, что это Совещание внесет серьезный вклад в дальнейшее развитие спектроскопических исследований в СССР.

За истекшие годы значительно укрепились зарубежные связи советских спектроскопистов. Советские спектроскописты участвовали в международных и национальных конференциях в Англии, Германской Демократической Республике, Федеративной Республике Германии, Голландии, Италии, Соединенных Штатах Америки, Франции, Чехословакии, Федеративной Республике Югославии.

Для развития этих связей, по приглашению Академии наук СССР, в нашем XI Совещании принимает участие большая группа зарубежных ученых: профессор Бадареу (Румыния), профессор Бартельс (ФРГ), профессор Грийо и его супруга (Франция), профессор Дике (США), профессор Леконт (Франция), профессор Лохте-Хольтгревен (ФРГ), профессор Ритчль (ГДР), профессор Томпсон (Англия), профессор Янке (ГДР), профессор Хаджи (Югославия), профессор Чжоу Тун-Цин (КНР).

Я позволю себе от имени присутствующих здесь спектроскопистов, Оргкомитета Совещания и Комиссии по спектроскопии сердечно приветствовать наших дорогих гостей.

Позвольте пожелать нам всем взаимно успеха в нашей работе и объявить XI Совещание по спектроскопии открытым.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

С. Э. ФРИШ

# РАЗВИТИЕ СОВЕТСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЗА 40 ЛЕТ

Товарищи, меньше месяца назад мы отпраздновали знаменательную дату — 40 лет Великой Октябрьской социалистической революции. За этот срок Советский Союз достиг исключительных, всеми признанных успехов в области науки. Среди других наук больших успехов достигла и советская спектроскопия.

Сейчас, оглядываясь назад, полезно проследить, как развивалась советская оптика, какие специфические условия оказались для нее особенно благоприятными и что тормозило ее развитие. Мы должны учиться как на наших достижениях, так и на наших ошибках, чтобы еще успешнее впредь развивать нашу советскую науку.

Если посмотреть на развитие оптики в нашей стране, то необходимо отметить, что сразу же после Великой Социалистической революции в Москве и Ленинграде образовались группы ученых, посвятивших свои работы различным разделам оптики, главным образом спектроскопии. Возникновение этих групп в большой мере связано с именами трех крупнейших советских физиков — Д. С. Рождественского, Л. И. Мандельштама, С. И. Вавилова. Подробно проследить развитие этих школ, всю историю возникновения и роста советской спектроскопии не является моей задачей. Это потребовало бы слишком много времени, а сухой перечень фактов был бы скучным и мало полезным. Поэтому я позволю себе остановиться главным образом на работах группы Д. С. Рождественского, для меня наиболее близких и известных; к тому же, как мне кажется, работы этой группы в основном отражают специфические особенности развития советской оптики.

Рождественский сразу оценил, какие огромные возможности открываются Советской властью для развития науки и техники. В конце 1918 г. — всего через год с небольшим после Октябрьской революции — он вместе с А. Ф. Иоффе вошел в тогдашний Наркомпрос с ходатайством об открытии новых физических институтов — Оптического института и Физико-технического рентгенологического института. Советская власть пошла навстречу этой инициативе ученых, и, несмотря на чрезвычайно трудное время, — это был разгар гражданской войны, оба института были открыты.

Рождественский был одним из немногих дореволюционных ученых, которые не замыкались в рамки отвлеченной теории и всегда ясно чувствовали необходимость связи науки с техникой. Эту связь он понимал не в узком смысле, не как частные практические применения научных открытий, а как широкую перспективную связь науки и техники. Он понимал, что наука должна порождать новаторские идеи в области техники, а техника в свою очередь выдвигать перед наукой новые задачи и давать науке мощные средства исследования природы.

Создавая Оптический институт, Рождественский мыслил его как учреждение совсем нового типа, не известного старой царской России. Впоследствии он сам писал: «Все мы были одушевлены одной общей идеей — созданием Оптического института, того учреждения нового типа, в котором неразрывно связывались бы научная и техническая задачи».

В этих словах была подчеркнута первая основная черта советской науки — глубокая органическая связь между наукой и техникой, связь,

преследующая не решение узких, чисто технических задач сегодняшнего дня, но видящая перспективу развития и науки и техники. Такая связь возможна только в социалистической стране, где развитие техники не подчиняется меркантильным интересам капиталистических предприятий. В наличии такой связи несомненно кроется один из основных секретов успеха советской науки.

Второй характернейшей чертой развития советской науки вообще, и оптики в частности, является планирование научных исследований. Вопросы планирования научной работы очень сложны. В дореволюционный период доминировала идея о якобы особом положении «чистой» науки, о том, что она не может планироваться и создается свободным творчеством ученых-одиночек.

Те из нас, кто были в первые годы Революции молодыми учениками Рождественского, хорошо помнят, как с самого момента организации Оптического института Рождественский был в числе тех ученых, которые уже тогда серьезно ставили вопрос о планировании научной работы. Он писал: «В нем (вопросе о планировании науки) сосредоточены новые формы и новые темпы движения вперед и промышленности и культуры».

Ожидаемая роль планирования оправдалась полностью: теперь мы хорошо знаем, что ни проблема атомной энергии, ни запуск искусственного спутника Земли, ни успехи советских оптики и спектроскопии были бы невозможны, если бы советская наука развивалась стихийно, непланово. Но вместе с тем мне хочется подчеркнуть, что существенна возможность глубокого объединения общего планирования с творческой инициативой на местах. Сами планы научной работы могут, конечно, создаваться лишь при творческом участии широких научных коллективов. Сейчас в Академии наук СССР в деле планирования научной работы значительно повышена роль отдельных комиссий, которые в свою очередь должны держать связь с более широкими кругами ученых. Проводится большая работа по созданию записок по отдельным научным проблемам. В частности, наша Комиссия по спектроскопии составляла записку по проблеме «Спектроскопия атомов и молекул и ее применения для исследования состава и состояния вещества». В Министерстве высшего образования, в его Научно-техническом совете, ведется также большая работа по составлению перспективных научных планов. Широкое привлечение к этому планированию коллективов ученых должно обеспечить его успех.

Дальше я хочу остановиться еще на одной особенности развития научной работы в Советском Союзе. Дело идет о связи между различными науками, о координировании работы ученых разных специальностей. Если в историческом разрезе снова остановиться на периоде организации Оптического института, то надо сказать, что и здесь Рождественский сразу во всей полноте поставил вопрос как о связи между экспериментом и теорией, так и о связи оптики со всеми другими науками, прежде всего — с химией. Предусматривая глубокую связь между физикой и химией, проникновение в химию тонких и точных спектроскопических методов, он образно говорил о том, что в результате такой связи возникнет «химия конкретная, понимающая процессы в тончайших деталях и управляющая атомом, как шофер автомобилем».

Связь между различными смежными науками стала впоследствии характерной чертой советской науки и также, безусловно, является одной из причин достигнутых ею успехов.

В своем очерке я довольно подробно остановился на деятельности Д. С. Рождественского и его школы и на той доле, которую они внесли в дело организации советских оптики и спектроскопии. Но я очень далек от того, чтобы приуменьшить роль других ученых и других школ. Наша советская наука создается коллективами ученых, общей работой многих школ и направлений. Исторически развитие атомной спектроскопии и первые этапы создания оптической промышленности были в значитель-

ной степени связаны с именем Рождественского. Развитие других отраслей оптики и спектроскопии, в их начальных стадиях, связано с именами других крупнейших ученых нашей страны: так, развитие молекулярной спектроскопии и приложений спектроскопии к изучению свойств вещества связано с именем Л. И. Мандельштама; развитие работ по люминесценции и некоторым другим разделам оптики — с именем С. И. Вавилова; развитие работ по спектральному анализу и по внедрению его методов в промышленность — с именем Г. С. Ландсберга.

Как известно, Л. И. Мандельштам, совместно с Г. С. Ландсбергом независимо и одновременно с индийским физиком Раманом, обнаружили явление комбинационного рассеяния света. Развитие работ по комбинационному рассеянию света открыло новую область применения оптических методов к изучению строения молекул и вещества в его различных агрегатных состояниях. Метод комбинационного рассеяния превратился в один из основных методов исследования межмолекулярных сил и породил огромную литературу во всех странах мира. Особенно плодотворными оказались его применения для выяснения строения сложных органических молекул. Без применений метода комбинационного рассеяния нельзя себе представить развитие ни современной молекулярной физики, ни современной химии, особенно органической.

Наряду с комбинационным рассеянием света в Советском Союзе успешно развиваются и другие методы молекулярной спектроскопии, основанные на явлениях поглощения света и флуоресценции. Не имея возможности, из-за ограниченности времени, останавливаться на этих работах, я лишь упомяну исследования Е. Ф. Гросса по спектрам поглощения, приведшие к обнаружению экситона, и работы А. Н. Теренина по изучению оптическими методами поверхностных слоев твердых тел и по выяснению механизма адсорбции и природы каталитических процессов. Работы по молекулярной спектроскопии составляют очень большую долю спектральных исследований, проводимых в СССР.

Школа С. И. Вавилова связана больше всего с работами по люминесценции жидких и твердых тел. Говоря о работах школы Вавилова, нельзя также не упомянуть и о ряде исследований в области основных классических и квантовых свойств света. Сюда относятся работы С. И. Вавилова по характеру свечения дипольных и квадрупольных излучателей, по флуктуациям светового потока, открытие явления Вавилова — Черенкова.

Начиная с тридцатых годов, большую роль в развитии советской спектроскопии стала играть Комиссия по спектроскопии АН СССР, которой в течение многих лет руководил Г. С. Ландсберг.

Спектроскопия сегодняшнего дня выходит далеко за рамки того узкого понимания спектроскопии, которое существовало в науке еще недавно. Спектроскопия сегодняшнего дня помогает физикам изучать строение вещества во всех его агрегатных состояниях — газообразном, жидком и твердом. Спектроскопия позволяет выяснить детали строения молекул и атомов и по так называемой сверхтонкой структуре спектральных линий изучать ряд свойств атомных ядер. Спектроскопические методы оказываются чрезвычайно плодотворными при изучении быстропротекающих процессов. Появились новые, близко связанные с обычной спектроскопией, методы радиоспектроскопии. По всем этим разделам у нас в СССР ведется большая научная работа.

Огромное практическое значение имеет развитие спектрального анализа. На нынешнем Совещании не будут специально рассматриваться проблемы спектрального анализа, но я все же хотел бы сейчас остановиться на некоторой специфической особенности развития спектрального анализа у нас в Советском Союзе. С самого начала методы спектрального анализа разрабатывались у нас физиками-оптиками, работающими одновременно в разных областях научной спектроскопии. Благодаря этому развитие прикладных спектрально-аналитических методов было постав-

лено на серьезную научную основу. Это позволило найти правильные и оригинальные решения ряда сложных задач современного спектрального анализа, создать новые методы, каковыми, например в области эмиссионного анализа, являются методы: испарения для анализа тугоплавких металлов на чистоту, изотопного уравновешивания для анализа газов в металлах, безэлектродного высокочастотного возбуждения для количественного спектрального анализа газовых смесей и т. д.

Достижения в области спектроскопии были бы немыслимы без развития экспериментальной техники. За последние годы наша промышленность освоила серийный выпуск большого числа вполне современных спектральных приборов. С особым чувством удовлетворения можно отметить изготовление в СССР дифракционных решеток. Ф. М. Герасимовым изготовлена целая серия первоклассных во всех отношениях решеток, в которых подбором специальной формы канавок достигнуто, что до 60% падающего на решетку света направляется в спектр какого-нибудь одного порядка.

Говоря с чувством законной гордости о достигнутых успехах, мы не должны одновременно пропускать имевшихся и имеющихся у нас недостатков, чтобы по возможности скорее изжить их.

К таким недостаткам надо, на мой взгляд, отнести все еще малую связь между учеными-спектроскопистами и работниками промышленности, выпускающей спектральную аппаратуру. Я уже упоминал, как один из создателей нашей оптической промышленности Д. С. Рождественский говорил о необходимости такой тесной связи. Иногда мы, к сожалению, забываем это важнейшее правило. Аналогично не всегда мы поддерживаем нужные контакты со смежными науками, не всегда у нас достаточна связь между экспериментаторами и теоретиками. В результате ряд новых методов и научных направлений развивается медленно, например, слишком медленны темпы внедрения в спектроскопию современной фотоэлектроники, медленно развитие радиоспектроскопии, недостаточно применение методов машинной математики к решению вопросов теоретической спектроскопии.

Есть недостатки и в планировании научной работы. Недостаточна связь между АН СССР и академиями Союзных республик и между Академией наук и вузами. Общее развитие науки во всех Союзных Республиках, объединенных братскими усилиями, есть один из залогов развития нашей советской культуры. Нам надо чаще встречаться друг с другом и больше делиться опытом.

Нам следует установить более тесные контакты с учеными стран народной демократии и с нашими коллегами из других стран. Наше нынешнее Совещание отличается от предыдущих тем, что на нем присутствуют зарубежные гости. Позвольте надеяться, что дружественные встречи и собеседования принесут пользу всем участникам и послужат укреплению дела мира.

Проведение спектроскопических совещаний всегда являлось важным этапом в ходе развития нашей науки. Живой обмен мнений, личные встречи помогают дальнейшему творческому развитию научных исследований. За 40 лет нами много сделано, но еще больше предстоит сделать.

Позвольте выразить надежду, что и наше нынешнее Совещание сыграет положительную роль в дальнейших успехах советской науки, науки, работающей на благо всего советского народа.

---

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

И. И. СОБЕЛЬМАН и Е. Л. ФЕЙНБЕРГ

# ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ КОЛЛЕКТИВНЫХ КОЛЕБАНИЙ ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛАХ

1. Теоретические исследования последних лет (например, [1—6]) показывают, что в пространственно-однородной плазме с вырожденным электронным газом наряду с фермиевским спектром возбуждений отдельных электронов (или «квазичастиц») может существовать спектр бозевских возбуждений. Ими являются коллективные колебания электронов, «плазмоны», частота $\omega$ и волновое число $\mathbf{k}$ которых связано дисперсионным соотношением:

$$\omega^2 = \omega^2 + \ldots \quad \text{[illegible]} \tag{1}$$

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m}, \tag{1a}$$

где $e$, $m$, $n$,— заряд, масса и число электронов, $\langle v^2 \rangle$ — средний квадрат скорости электронов в невозмущенном ферми-газе (здесь отброшена квантовая поправка, малая в интересующих нас случаях). Таким образом, $\omega_p$ — обычная плазменная частота, такая же, как в классической, «ленгмюровской» плазме. Плазмоны, взаимодействуя с отдельными электронами, быстро переходят в одноэлектронные возбуждения, и говорить о сколько-нибудь устойчивом плазмоне можно только для очень длинных волн, т. е. для малых $k$, меньших некоторого $k_c$ (где $k_c \sim \left(\frac{n}{a_0^3}\right)^{1/6}$ и $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ — боровский радиус). Существенно, что в этих условиях $\omega \approx \omega_p$, и второе слагаемое в правой части в (1) является малой поправкой. Таким образом, в однородной плазме спектр плазмонов представляет собой сравнительно узкую полосу. Ее положение относительно поверхности Ферми, т. е. относительно максимальной энергии $\varepsilon_0$ отдельного электрона в вырожденном ферми-газе свободных электронов, зависит от $n$:

$$\frac{\hbar\omega_p}{\varepsilon_0} \sim r_s^{1/2}, \tag{2}$$

где $r_s$ — среднее расстояние между электронами, выраженное в $a_0$:

$$\frac{4}{3}\pi a_0^3 r_s^3 n = 1.$$

Плазмонные волны в однородной плазме являются продольными электрическими волнами. Из основных уравнений электродинамики легко убедиться [7], что продольная волна может существовать лишь для такой частоты $\omega$, для которой диэлектрическая проницаемость вещества $\varepsilon$ обращается в нуль, $\varepsilon(\omega) = 0$.

Теорию плазмонов привлекают для объяснения дискретных значений потерь $\Delta E$ энергии быстрых ($10^3 \div 10^5$ eV) электронов, проходящих через тонкие слои металлов, а также некоторых других характеристик этого процесса. В ряде случаев можно получить удовлетворительное согласие с экспериментом ($\hbar\omega_p \approx \Delta E$), предположив, что основной вклад в плазменное колебание дают валентные, наиболее слабо связанные электроны. При этом в нормальных условиях $r_s > 1$ и спектр плазмонов лежит

высоко, $\hbar\omega_p > \varepsilon_0$. Значения $\omega$ приходятся на область далекого ультрафиолета и мягкого рентгена ($\hbar\omega_p \sim 5 \div 30$ eV). Проверка соотношения $\varepsilon(\omega_p) = 0$ до сих пор была выполнена только для немногих щелочных элементов (где $\hbar\omega_p \sim 5$ eV), и эта проверка оказалась благоприятной.

В ряде случаев, однако, значения $\hbar\omega_p$, вычисленные из плотности валентных электронов, оказываются слишком малыми (для Cu — в два раза меньше, чем $\Delta E$). Это истолковывается [1] как показатель того, что здесь слабо связанные электроны остова принимают участие в плазмоне, и потому $n_{\text{эфф}}$, согласно (1), больше $n$ для валентных электронов в 4 раза.

Уже отсюда видно, что разделение электронов на свободные и связанные крайне условно. В ряде случаев несомненно, что участие в плазмоне принимают глубинные электроны атома. В этих условиях задача теории состоит в том, чтобы рассмотреть все электроны атомов («неоднородную плазму») совместно, с тем, чтобы отсюда автоматически определилось, в какой мере электроны остова вовлекаются в плазмон. Одновременно при таком подходе можно выяснить, какие оптические эффекты могут быть связаны с плазмонами. В однородной плазме непосредственное взаимодействие плазмона со светом невозможно, так как в ней плазменные колебания продольны. В неоднородной же плазме продольная и поперечная волны не отделимы друг от друга [8]. Поэтому в принципе возможно поглощение кванта света с возбуждением плазмона и, наоборот, радиационное затухание плазмона. Наконец, плазмоны даже в однородной плазме могут косвенно проявляться в оптических явлениях, поскольку они кулоновски взаимодействуют с оптически активным электроном, модулируют его состояние.

Эти вопросы и составляют содержание настоящего доклада (подробнее см. [9, 10]).

2. Прежде всего, необходимо установить систематику плазмонных уровней в неоднородном вырожденном электронном газе, образованном всеми электронами атомов кристалла, и свойства симметрии функций, описывающих плазмон, например возмущения $n_1(\mathbf{r}, t)$ плотности $n(\mathbf{r}, t) = n_0(\mathbf{r}) + n_1(\mathbf{r}, t)$.

Исходным для теории является то обстоятельство, что плазмоны могут существовать только для длинных волн, т. е. если градиенты $n$ достаточно малы. Для таких плазмонов в однородной плазме были развиты методы, которые можно использовать и в нашем случае.

Во-первых, можно исходить из кинетического уравнения для электронов (в случае необходимости — квантового), используя малость возмущения, линеаризовать проблему, перейти к системе уравнений для моментов распределения в пространстве скоростей и ограничиться учетом первых уравнений этой системы [3] (такой обрыв системы возможен, если градиенты в плазмонной волне малы). Это приближение можно назвать «квазигидродинамическим» [3]. В случае неоднородной плазмы в решетке мы получим линейную систему уравнений с коэффициентами, зависящими от $n_0(\mathbf{r})$ и потому обладающими периодичностью решетки. Следовательно, решения этого уравнения (так же как, например, для одноэлектронного уравнения Шредингера в кристалле) должны иметь характер:

$$n_1(\mathbf{r}, t) = \exp[i(\mathbf{kr} - \omega t)]\, u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{3}$$

где $\mathbf{k}$ — квазиволновой вектор и $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ изменяется периодично с периодом решетки.

Отыскивать $u_{\mathbf{k}}$ нужно, решая уравнения, в которые вместо $n_0$ подставлено невозмущенное распределение, взятое, например, из метода Томаса—Ферми в табулированном виде. Ряд свойств уровней можно получить, исходя только из свойства решения (3) [9].

Можно, однако, перейти к несколько более грубому, но гораздо более удобному «гидродинамическому приближению» [2, 11]. Именно, можно

рассматривать колебания плотности газа по обычным уравнениям гидродинамики с уравнением состояния газа Ферми. В случае однородной плазмы (служащем для проверки метода) отсюда также получается дисперсионное соотношение (1), однако во втором члене в правой части, который, как упоминалось выше, мал, появляется неправильный коэффициент $^5/_9$. Это и дает меру погрешности метода.

В любом случае для установления систематики термов мы прежде всего применяем разбиение решетки на отдельные ячейки [12, 13] и при соответствующих граничных условиях на поверхности ячейки сводим область рассмотрения к одной ячейке. Разлагая решение по сферическим функциям, мы получаем следующие результаты.

Частотный спектр плазмонов в кристалле состоит из полос. Состояние внутри данной полосы характеризуется волновым вектором **k**. В нем суперпонированы различные внутренние колебания ячейки, характеризуемые различными $l$ и $m$. Только при $\mathbf{k} = 0$ остается одно определенное внутреннее колебание. Сама полоса поэтому может быть охарактеризована индексами $n_r$, $l_0$, $m_0$ того состояния одной ячейки, в которое переходит плазмон при $\mathbf{k} \to 0$. Здесь $l$, $m$ — азимутальное и магнитное квантовые числа колебаний электронной плотности в ячейке, $n_r$ — аналог радиального квантового числа.

Используемое приближение справедливо только для достаточно малых градиентов плотности (для «длинных волн», см. выше). Поэтому весьма вероятно, что осуществиться в действительности может только самая нижняя полоса. Состояния же с более высокими энергиями не реализуются и переходят в индивидуальные возбуждения электронов.

3. Таким образом, мы получаем плазмонную волну в виде волны плотности электронов, распределенной по всему кристаллу и модулированной в пределах каждой ячейки, где, вообще говоря, колебания могут носить и дипольный характер ($l = 1$), так что непосредственное взаимодействие со светом, вообще говоря, не исключено. Однако, если мы в рамках такого же квазиклассического подхода рассмотрим взаимодействие со светом, то результат получается практически отрицательным. Именно, можно, например, или просто рассчитать изучение света по заданному распределению тока, или развить более общую схему, напоминающую теорию возмущений квантовой механики [9]. Оказывается, что закон сохранения импульса требует для «оптически активного плазмона», чтобы **k** было мало (оно должно быть равно **k** для света). В то же время взаимодействие со светом может осуществиться лишь в том случае, если в пределах ячейки в плазмоне было представлено дипольное колебание, $l = 1$. Оказывается, что эти оба условия не совместимы для самой нижней полосы плазмонного спектра, $l_0 = 0$. Они могут иметь место лишь для более высокой полосы, $l_0 = 1$. Однако, как уже говорилось, весьма вероятно, что эта полоса не реализуется, что соответствующие плазмоны слишком быстро переходят в возбуждения отдельных электронов.

Если все же допустить, что это оптически активное состояние реализуется, то можно вычислить его радиационную ширину $\Gamma_r$ как вероятность исчезновения плазмона и перехода его в квант света. Оказывается, что эта вероятность такова же, как для изолированных атомов (взятых в количестве, равном числу атомов кристалла), но дипольный момент пропорционален эффективному числу $n_{эфф}$ электронов на ячейку, участвующих в плазмонном колебании. Его значение может быть определено только после численного решения уравнений. Однако из характеристических потерь энергии мы знаем, что в некоторых элементах (Cu) это число существенно больше, чем число валентных электронов. С принципиальной точки зрения интересно, что в таком радиационном переходе мы имели бы когерентное взаимодействие со светом многих электронов. Интенсивность была бы пропорциональна $n^2_{эфф}$. Однако даже при этом радиационная ширина существенно меньше ширины, обусловленной переходом в индиви-

дуальные возбуждения электронов: в подавляющем большинстве случаев плазмон исчезает в безызлучательном переходе.

4. Перейдем теперь к оптическим процессам, в которых плазмоны могут проявляться косвенно. Именно тот факт, что плазмон способен сильно взаимодействовать с отдельным электроном, факт, проявляющийся в большой ширине плазмонных уровней, должен обеспечивать существенное косвенное участие плазмонов в оптических переходах отдельных электронов. Здесь нет необходимости учитывать неоднородность плазмы, и мы можем говорить о продольных плазмонных волнах в однородной плазме. Кулоновское поле такой волны возмущает состояние отдельного электрона, модулирует его с частотой плазмона $\omega$. Поэтому в оптических взаимодействиях этого электрона может проявиться частота плазмона и т. п.

Мы рассмотрели три процесса такого рода [10], причем всегда предполагали, что начальное состояние участвующего в процессе отдельного электрона — это $K$-состояние с большим эффективным зарядом ядра, $Z_{\text{эфф}} \gg 1$, что энергия плазмона много меньше, чем $E_0 = \frac{1}{2} \cdot \frac{me^4}{\hbar^2} Z^2_{\text{эфф}}$ и чем энергия конечного состояния электрона.

1. Возбуждение плазмона при поглощении рентгеновского кванта и его влияние на тонкую структуру края рентгеновского поглощения. Этот процесс с точки зрения теории возмущения состоит в том, что рентгеновский квант поглощается электроном внутренней оболочки одного из атомов, который переходит в промежуточное состояние. Из этого промежуточного состояния электрон переходит в состояние сплошного спектра, возбуждая плазмон за счет кулоновского взаимодействия. Сечение $\sigma$ такого процесса обратно пропорционально $Z^2_{\text{эфф}}$ (как и сечение $\sigma_0$ простого поглощения кванта), где $Z_{\text{эфф}}$ — эффективный заряд ядра для поглощающего квант электрона в начальном состоянии. Оно особенно велико для поглощения на наружных электронах, $Z_{\text{эфф}} \sim 1$, но здесь использованное в подсчете приближение не пригодно. Окончательная формула:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{a_0 k_c}{\pi} \cdot \frac{\alpha(E')}{\alpha(E)} \left(\frac{E'}{E}\right)^{1/2}, \tag{4}$$

где

$$E = \hbar\omega_0 - E_0; \quad E' = E - \hbar\omega;$$

$$\alpha(E) = \frac{dk_f}{dE}; \quad E_0 = \frac{me^4}{\hbar^2} \cdot \frac{Z^2_{\text{эфф}}}{2},$$

(здесь $\alpha$ ($E$) — плотность уровней для сплошного спектра, $\omega_0$ — частота кванта, $\omega$ — частота плазмона, $k_c$ — предельный импульс плазмона, $a_0 k_c \sim 1$), показывает, что если в спектре электрона вблизи края полосы поглощения имеются области повышенной плотности уровней $\alpha(E)$, т. е. максимумы поглощения, то должны иметься и дополнительные максимумы, связанные с возбуждением плазмонов и смещенные по сравнению с нормальным положением на величину энергии плазмона.

2. Комбинационное рассеяние с участием плазмона. Обычное рассеяние рентгеновского кванта на одном из внутренних электронов может сопровождаться передачей части энергии кванта плазмону, который в таком случае возбуждается вследствие кулоновского взаимодействия с рассеивающим электроном. Это даст в спектре рассеянного излучения линию, смещенную на величину энергии плазмона, причем сечение такого процесса $\sigma$, отнесенное к сечению простого рассеяния на всей электронной оболочке $\sigma_0 = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{Ze^2}{mc^2}\right)^2$, есть

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} \approx \frac{1}{9\pi}\left(\frac{2}{e}\right)^8 \frac{me^4}{\hbar^2(\hbar\omega_0 - E_0)} \cdot \frac{\hbar\omega}{h\omega_0 - E_0} a_0 k_c \frac{\xi^2}{Z^2_{\text{эфф}}}, \tag{5}$$

(здесь $\hbar\omega \ll h\omega_0 - E_0 \ll E_0$, а $\xi$ — число электронов в оболочке; для $K$-оболочки $\xi = 2$). Таким образом, и здесь сечение имеет значительную величину. Интенсивность рассеяния определенным образом связана с величиной сдвига частоты $\omega$.

3. Поглощение света на частоте плазмона. Независимо от «оптической активности» плазмона квант света с энергией, равной энергии плазмона, может возбудить плазмон не непосредственно, но взаимодействуя с одним из электронов оболочки, который вследствие кулоновского взаимодействия с остальными электронами возбудит плазмон. Вероятность такого поглощения света, как оказывается, такая же, как для атома с квадратом матричного элемента:

$$|x_{\text{эфф}}|^2 = \left(\frac{2}{e}\right)^8 \left(\frac{4}{3}\right)^4 \frac{a_0^3\xi}{V_0} \cdot \frac{me^4}{\hbar^3\omega} \cdot \frac{a_0^2}{Z_{\text{эфф}}^4}$$

(здесь $V_0$ — объем атома), т. е. практически меньше обычного для атома в $Z^4_{\text{эфф}}$ раз.

Этот процесс растет с уменьшением $Z_{\text{эфф}}$. Поэтому можно полагать, что при участии наружных электронов атома вероятность такого возбуждения плазмона весьма значительна. Это означает, что разделение плазмонов на оптически активные и оптически неактивные носит весьма условный характер и возбуждение плазмонов при поглощении света частоты $\omega$ должно происходить со значительной вероятностью.

Кроме рассмотренных, возможны и другие эффекты, например излучение рентгеновского кванта при переходе $ns \to n's$ с одновременным возбуждением плазмона (без чего этот процесс, очевидно, не возможен).

Таким образом, изучение различных оптических эффектов может быть полезным для установления реальности плазмонов и определения их свойств. Правда, следует иметь в виду, что здесь требуется осторожность при отождествлении наблюдаемых процессов с рассмотренными выше, так как качественно такие процессы в большинстве случаев возможны и тогда, когда роль плазмона принимает на себя второй электрон.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

**Цитированная литература**

1. Pines D., Rev. Mod. Phys., 28, 194 (1956) [Русск. перев. Успехи физ. наук, 62, 399 (1957)].
2. Гольдман И. И., Ж. эксперим. и теор. физ., 17, 681 (1947).
3. Силин В. П., Ж. эксперим. и теор. физ., 23, 641, 649 (1952); Тр. Физ. ин-та им. П. Н. Лебедева АН СССР, 6, 201 (1955).
4. Зубарев Д. Н., Ж. эксперим. и теор. физ., 25, 548 (1953).
5. Wolff P., Phys. Rev., 92, 18 (1953).
6. Kanazawa H., Progr. Theor. Phys., 13, 227 (1955).
7. Frohlich H., Pelzer H., Proc. Phys. Soc. A. (London), 68, 525 (1955).
8. Власов А. А., Теория многих частиц, § 48.— ГИТТЛ, М.— Л., 1950.
9. Фейнберг Е. Л., Ж. эксперим. и теор. физ., 34, 5, 1125 (1958).
10. Собельман И. И., Фейнберг Е. Л., Ж. эксперим. и теор. физ., 34, 494 (1958).
11. Bloch F., Z. Phys., 81, 363 (1933).
12. Wigner E., Seitz F., Phys. Rev., 43, 804 (1933).
13. Slater J., Rev. Mod. Phys., 6, 209 (1934).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

С. Э. ФРИШ и И. П. БОГДАНОВА

# ВОЗБУЖДЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ В ОТРИЦАТЕЛЬНОМ СВЕЧЕНИИ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА

В ряде работ было показано, что вблизи катода имеется избыток быстрых электронов по сравнению с тем их количеством, которое существует в положительном столбе газового разряда. Наиболее убедительно это было показано с помощью зондовых измерений [1]. Наличие таких быстрых электронов подтверждается также спектроскопическими данными, а именно тем фактом, что в отрицательном свечении возбуждаются ионные линии, отсутствующие в спектре положительного столба при обычных условиях разряда. Быстрые электроны должны также определенным образом влиять на возбуждение нейтральных атомов. Поэтому в области отрицательного свечения следует ожидать другое, по сравнению с положительным столбом, распределение атомов по энергетическим уровням, а следовательно, и другое распределение интенсивностей в спектре. Для обнаружения этих особенностей отрицательного свечения нами были проведены наблюдения над спектром газов, испускаемых внутри полого катода.

Полый катод был выбран из-за большей интенсивности свечения газов внутри него по сравнению со свечением газов вблизи плоского электрода, а также по ряду чисто экспериментальных удобств работы с полым катодом. Свечение же газов внутри полого катода по своим основным характеристикам является типичным отрицательным свечением. Опыты производились в разряде в неоне.

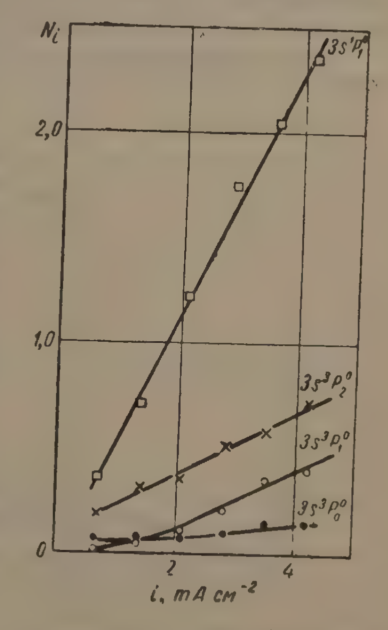



Рис. 1. Концентрации атомов неона в $3s^3P^0_{0,1,2}$- и $3s^1P^0_1$-состояниях в полом катоде при $p = 0{,}7$ мм рт. ст.

При измерениях, выполненных в работе [2], Богданова и Чен-Ги-Тхек использовали разрядную трубку с полым катодом $\phi$ 15 мм и длиной 130 мм; внутри катода помещался фарфоровый диск, который мог передвигаться при помощи магнита. Это позволяло менять длину исследуемого светящегося столба и таким образом изменять величину реабсорбции линий. По величине реабсорбции методом, описанным нами раньше [3], вычислялись значения $N_i f_{ik}$ для уровней, являющихся нижними для наблюдаемых спектральных линий. По измеренным значениям $N_i f_{ik}$ и известным значениям $f_{ik}$ определялись концентрации атомов $N_i$. Измерения производились в интервале разрядных токов $0{,}7 \div 4{,}4$ mA см$^{-2}$ и давлений газа $0{,}5 \div 1{,}1$ мм рт. ст. Были измерены концентрации атомов неона в $3s^3P^0_0$-, $3s^3P^0_1$-, $3s^3P^0_2$- и

$3s^1P_1^0$-состояниях. На рис. 1 приведены результаты измерений при различных плотностях разрядного тока при давлении 0,7 мм рт. ст.

Для более высоких энергетических состояний, относящихся к электронной конфигурации неона $2p^53p$, заселенности уровней определялись по абсолютным интенсивностям линий. Абсолютные интенсивности определялись путем сравнения интенсивностей линий с интенсивностью излучения накаленной вольфрамовой полоски, температура которой определялась пирометрически. При этом учитывалась реабсорбция линий. Таким методом были измерены концентрации атомов неона, находящихся в $3p^1S_0$-, $3p^3P_2$- и $3p^3D_3$-состояниях. Результаты измерений приведены на рис. 2.

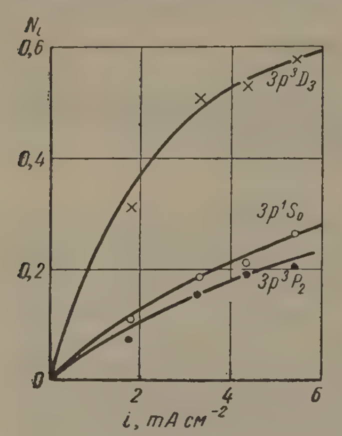



Рис. 2. Концентрации атомов неона в $3p^1S_0$-, $3p^3P_2$- и $3p^3D_3$-состояниях в полом катоде при $p = 0{,}7$ мм рт. ст.

Аналогичные измерения были произведены для положительного столба (рис. 3 и 4) в тех же интервалах плотностей токов и давлений. Для положительного столба были сделаны также измерения электронной температуры $T_e$ и концентрации электронов $N_e$ методом зондов.

Для положительного столба измеренные заселенности уровней $3s$ и $3p$ отличаются как от тех, которые должны были бы иметься при малой роли столкновений, когда опустошение уровней происходит в основном за счет спонтанных переходов, так и от тех, которые имелись бы при статистическом равновесии (при большой роли столкновений). В случае выполнения больцмановского распределения с температурой $T = T_e$ кон-

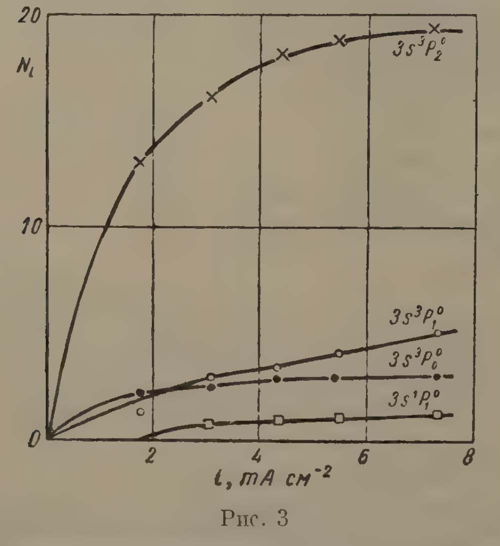



Рис. 3

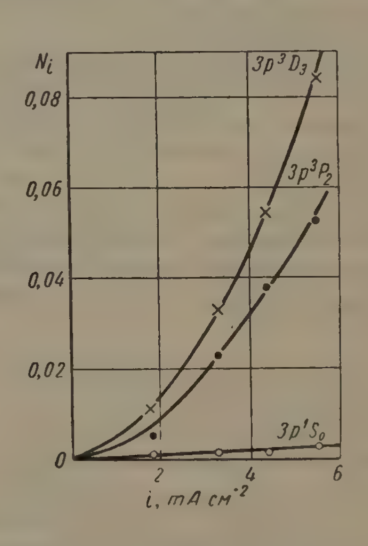



Рис. 4

Рис. 3. Концентрации атомов неона в $3s^3P^0_{0,1,2}$- и $3s^1P^0_1$-состояниях в положительном столбе при $p = 0{,}7$ мм рт. ст.

Рис. 4. Концентрации атомов неона в $3p^1S_0$-, $3p^3P_2$- и $3p^3D_3$-состояниях в положительном столбе при $p$=0,7 мм рт. ст.

центрация атомов неона в наших условиях в состоянии $3_s{}^3P_2^0$ должна была бы равняться $3{\cdot}0\cdot10^{14}$ см$^{-3}$, в то время как по нашим измерениям она равна $1{,}8\cdot10^{11}$ см$^{-3}$. Отношение заселенностей $3s^3P_{2,1,0}^0$ и $3s^1P_1^0$-состояний должно было бы равняться $1:0{,}60:0{,}19:0{,}57$, тогда как по измерениям оно равно $1:0{,}19:0{,}13:0{,}08$. Как видно, равновесная заселенность уровня $3s^1P_1^0$ должна была бы быть в 7 раз больше наблюденной.

Заселенность уровней в полом катоде еще сильнее отличается от равновесной. Уровень $3s^1P_1^0$ (самый высокий из четырех $3s$-уровней) заселен сильнее всего. В случае равновесного распределения это не могло бы быть ни при какой температуре. Абсолютные значения концентраций атомов в полом катоде в $3s$-состояниях несколько ниже, чем в положительном столбе при той же плотности разрядного тока. Состояния же $3p$ заселены в полом катоде приблизительно на порядок выше, чем в положительном столбе. Это обстоятельство подтверждает предположение о том, что в полом катоде присутствует группа быстрых электронов. Эти быстрые электроны создают аномально высокую заселенность верхних уровней неона, относящихся к электронной конфигурации $2p^53p$. Характер роста заселенности $3p$-уровней с возрастанием плотности разрядного тока заставляет считать, что в полом катоде $3p$-уровни в основном возбуждаются прямым способом из нормального состояния $^1S_0$.

Научно-исследовательский физический институт
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

**Цитированная литература**

1. Каган Ю. М. и Малышев Г. М., Ж. техн. физ., **23**, 950 (1953).
2. Богданова И. П. и Чен Ги-Тхек, Оптика и спектроскопия, **2**, 681 (1957).
3. Фриш С. Э. и Богданова И. П., в сб. «Памяти С. И. Вавилова», стр. 220.— Изд. АН СССР, М.— Л., 1952.

---

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

М. Г. ВЕСЕЛОВ и И. Б. БЕРСУКЕР

# АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ В КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ АТОМОВ

1. В большинстве квантовомеханических расчетов многоэлектронных систем применяется так называемое полное разделение переменных, т. е. волновая функция системы составляется из одноэлектронных функций. Выделение одноэлектронных состояний в сложной системе основывается на том, что потенциальное поле, в котором движутся отдельные электроны и которое зависит от координат всех электронов, заменяется некоторым эффективным полем, усредненным тем или иным способом по координатам всех электронов, кроме выделенного.

Наглядные физические соображения показывают, что пренебрежения, вносимые таким усреднением, имеют различный характер для электронов внутренних и внешних слоев. Различие скоростей движения оптических электронов и электронов остова дает основание полагать, что электронное облако остова адиабатически и безынерционно следует за движением сравнительно медленных внешних электронов. Поэтому мы предлагаем разделить квантовую многоэлектронную задачу на два этапа, подобно разделению электронного движения и движения ядер в теории молекул. Полная волновая функция $\psi$ системы составляется из произведения волновой функции $U_n$ электронов остова на волновую функцию $\varphi$ внешних электронов $N - n$. Сначала рассматривается квантовая задача для электронов остова при различных пространственных конфигурациях внешних электронов

$$\left[H_{\text{ост}} + \sum_{i=1}^{n}\sum_{k=n+1}^{N} V(r_{ik})\right] U(r_1, \ldots, r_n;\ r_{n+1}, \ldots, r_N) = W(r_{n+1}, \ldots, r_N)\, U(r_1, \ldots, r_n;\ r_{n+1}, \ldots, r_N). \quad (1)$$

Здесь $H_{\text{ост}}$ — оператор энергии электронов остова без учета его взаимодействия с внешними электронами, которое выражается оператором $\Sigma\Sigma V(r_{ik})$. Очевидно, волновая функция $U$ содержит координаты внешних электронов в качестве параметров, а энергия $W$ остова является их функцией и играет роль потенциальной энергии в уравнении для внешних электронов:

$$[H_{\text{вн}} + W(r_{n+1}, \ldots, r_N)]\, \varphi(r_{n+1}, \ldots, r_N) = E\varphi(r_{n+1}, \ldots, r_N), \quad (2)$$

где $H_{\text{вн}}$ — оператор энергии внешних электронов без учета их взаимодействия с электронами остова, а $E$ — полная энергия системы. В уравнении (2) отброшены члены, содержащие производные от функции по координатам внешних электронов.

Предлагаемый способ является вариантом неполного разделения переменных, включающим в себе учет поляризующего действия внешних электронов на остов и обратное влияние поляризации остова на внешние электроны. Эффект поляризации может оказаться существенным при описании некоторых атомных свойств. Так, в частности, в тех случаях, когда на внешней орбите находится один электрон (одновалентные атомы или воз-

бужденные состояния атомов), пренебрежение этим эффектом является основной причиной остающихся расхождений с опытом относительно значений оптических термов, вычисляемых по методу самосогласованного поля с обменом.

2. Оценка и иллюстрация адиабатического приближения проводилась нами на примере атома лития. В качестве наглядного критерия применимости этого приближения можно принять отношение периодов движения $T_e$ и $T_i$ внешних и внутренних электронов. Пользуясь формулами водородоподобного атома, имеем:

$$\frac{T_e}{T_i} = \left(\frac{n_e}{n_i}\right)^3 \left(\frac{Z_i}{Z_e}\right)^2, \tag{3}$$

где $n$ и $Z$ обозначают главное квантовое число и эффективный заряд ядра. В случае $1s$- и $2s$-электронов лития это отношение равняется примерно 30—40.

Для описания электронов $K$-слоя мы приняли волновые функции вида

$$U(r; r_e) = A(1 - \gamma\alpha r \cos\theta)\, e^{-\alpha r}, \tag{4}$$

где $\theta$ — полярный угол, отсчитываемый от оси, связанной с внешним $2s$-электроном, параметры $\gamma(r_e)$ и $\alpha(r_e)$, зависящие от положения $2s$-электрона, определялись вариационным методом.

Величина $\gamma$, характеризующая поляризацию остова, принимает максимальное значение $\gamma = 0{,}15$ при $r_e = 0{,}4$ а. е.; $\alpha$ изменяется монотонно от значения $\alpha = 1{,}6875$ при $r_e = 0$ до $\alpha = 2{,}6875$ при $r_e \to \infty$. Таким образом, волновая функция остова, а следовательно, и создаваемое электронами остова поле, в отличие от метода самосогласованного поля, существенно зависят от положения внешнего электрона. В частности, потенциал этого поля в нуле равен 4,375 а. е. вместо соответствующего значения 5,375 по методу Хартри — Фока.

Уравнение для внешнего электрона интегрировалось численно для состояния $2s$, $2p$ и $3p$. Получаемые при этом значения энергии, хотя и несколько лучше данных расчета по методу Хартри, но все же заметно расходятся с опытом. По-видимому, это расхождение можно в основном устранить, дополнив наши вычисления учетом обмена.

Отметим еще, что полученные нами волновые функции валентного электрона заметно отличаются от соответствующих функций, получаемых по методу Фока, особенно вблизи ядра. Это обстоятельство может представлять интерес в вычислениях некоторых ядерных эффектов.

3. Следующим применением адиабатического приближения явилось теоретическое обоснование формулы, учитывающей влияние поляризации остова системы на вероятности переходов оптических электронов, полученной ранее одним из нас [1], на основе наглядных физических соображений.

В адиабатическом приближении матричный элемент, определяющий вероятность дипольного перехода $A \to B$, имеет вид:

$$\left(\sum_{i=1}^{N} r_i\right)_{AB} = \int \cdots \int \varphi_A^* \sum_{i=n+1}^{N} \mathbf{r}_i \varphi_B \, d\tau_{n+1}, \ldots, d\tau_N +$$

$$+ \int \cdots \int \varphi_A^* \varphi_B \, d\tau_{n+1}, \ldots, d\tau_N \int \cdots \int U^* \sum_{i=1}^{n} \mathbf{r}_i U \, d\tau_1, \ldots, d\tau_n. \tag{5}$$

Вводя обозначение

$$\mathbf{G}(r_{n+1}, \ldots, r_N) = \int \cdots \int U^* \sum_{i=1}^{n} \mathbf{r}_i U \, d\tau_1, \ldots, d\tau_n, \tag{6}$$

имеем:

$$\left(\sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_i\right)_{AB} = \left(\sum_{i=n+1}^{N} \mathbf{r}_i\right)_{AB} + [\mathbf{G}(r_{n+1}, \ldots, r_N)]_{AB}, \tag{7}$$

и формула вероятностей перехода представится в виде:

$$P_{AB} = 4\pi^2 \left| \left\{ \mathbf{E}(\omega_{AB}) \left[ \sum_{i=n+1}^{N} \mathbf{r}_i + \mathbf{G}(r_{n+1}, \ldots, r_N) \right]_{AB} \right\} \right|^2. \tag{8}$$

В этой формуле, в отличие от обычной, наряду с дипольным моментом оптических электронов, фигурирует некоторая поправочная функция G, учитывающая влияние остова на оптические переходы. Как легко видеть из формулы (6), эта функция имеет смысл дипольного момента остова, индуцированного оптическими электронами.

Если в уравнении (1) рассматривать взаимодействие внутренних и внешних электронов как возмущение (в практике интегрирования уравнений самосогласованного поля для одновалентных атомов этот член обычно игнорируется), то в нулевом приближении мы получим обычное разделение переменных. Соответствующий матричный элемент дипольного момента принимает вид *:

$$\left(\sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_i\right)_{AB} = \int \cdots \int \varphi_A^* \sum_{i=n+1}^{N} \mathbf{r}_i \varphi_B d\tau_{n+1}, \ldots, d\tau_N. \tag{9}$$

В первом приближении теорий возмущений можно получить функцию $\mathbf{G}(r_{n+1}, \ldots, r_N)$ в следующем виде (при полном разделении переменных внутренних электронов в нулевом приближении):

$$\mathbf{G}(r_{n+1}, \ldots, r_N) = 2 \sum_{i=1}^{n} \sum_{k=n+1}^{N} \sum_{j}{}' \frac{V_{ji}(r_k)\, \mathbf{r}_{ij}}{E_j - E_i}, \tag{10}$$

где

$$V_{ji}(r) = \int \frac{\psi_j^*(r')\psi_i(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau'. \tag{11}$$

Эти выражения совпадают с формулами (4) и (5) статьи [1].

Ленинградский гос. университет
им. А. А. Жданова

### Цитированная литература

1. Берсукер И. Б., См. настоящий номер журнала, стр. 749.
2. Веселов М. Г., Ж. эксперим. и теор. физ., 19, 959 (1949).

---

* Строго говоря, в методе разделения переменных формула (9) получается при пренебрежении неортогональностью $\varphi_A$ и $\varphi_B$ и некоторым различием между $U_A$ и $U_B$, которые дают поправки за пределами точности расчетов [2].

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. П. ЮЦИС, Я. И. ВИЗБАРАЙТЕ, В. И. КАВЕЦКИС и И. В. БАТАРУНАС

# ПРИБЛИЖЕНИЕ МОДЕЛИ ДВУХЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ И ТАК НАЗЫВАЕМАЯ АНОМАЛИЯ В СПЕКТРАХ УГЛЕРОДА, АЗОТА И КИСЛОРОДА

## Введение

Метод неполного разделения переменных [1] и многоконфигурационное приближение [2] являются двумя способами уточнения методов квантовомеханического расчета атома. Они оба основаны на частичном отказе от приближения модели одноэлектронных состояний. Практическое применение этих уточненных методов расчета к многоэлектронным атомам связано с большими математическими трудностями. Это особенно относится к методу неполного разделения переменных. Применение обоих методов к двухэлектронным системам более доступно. Этот факт указывает на возможность построения приближения на базе двухэлектронных состояний, описываемых уточненными двухэлектронными функциями. Рассмотрению этого вопроса и посвящен настоящий доклад.

Предлагаемый способ расчета состоит в том, что волновые функции каждой электронной пары строятся при помощи уточненных методов расчета, а волновая функция всей системы получается путем произведения волновых функций отдельных электронных пар с последующей антисимметризацией. Такой способ построения волновой функции называется моделью двухэлектронных состояний. Получается задача, аналогичная отысканию уточненного способа расчета молекул [3]. При этом в зависимости от специфики задачи модель двухэлектронных состояний применяется к тем парам электронов, для которых приближение модели одноэлектронных состояний является недостаточным, а в случае остальных электронов сохраняется приближение модели одноэлектронных состояний.

Ввиду того, что расчеты с применением многоконфигурационного приближения более просты, чем расчеты в случае неполного разделения переменных, двухэлектронную волновую фукцию мы будем строить на базе упомянутого приближения. Тогда двухэлектронная волновая функция записывается в следующем виде:.

$$\Psi = \sum_k \alpha_k \Psi_k, \tag{1}$$

где $\Psi_k$ представляет волновую функцию, соответствующую волновой функции конфигурации $k$ в приближении модели одноэлектронных состояний.

## Случай трехэлектронных систем

Рассмотрим основную и первую возбужденную конфигурации атомов типа лития. К внутренним двум электронам, согласно [4], применяем следующее пятиконфигурационное приближение:

$$1s^2 - 2p'^2 - 2s'^2 - 3d'^2 - 3p'^2, \tag{2}$$

а в случае внешнего электрона сохраняем приближение модели одноэлектронных состояний.

Уточненную двухэлектронную функцию $1s$-электронов умножаем на одноэлектронную функцию валентного электрона $nl$ и антисимметризуем. Тогда получается следующее приближение:

$$(1s^2 - 2p'^2 - 2s'^2 - 3d'^2 - 3p'^2)\, nl. \tag{3}$$

Практические расчеты показали, что в случае конфигурации $1s^22s$, $1s^22p$ атома лития метод самосогласованного поля Фока с поправкой на многоконфигурационное приближение, определенной на базе указанной выше модели двухэлектронных состояний, дает соответственно значения для энергии —7,472 и —7,404 а. е. по сравнению со значениями, вычисленными обычным методом самосогласованного поля Фока, —7,433 и —7,365. Экспериментальные данные соответственно равны —7,478 и — 7,410 а. е.

### К вопросу об аномалии в спектрах углерода, азота и кислорода

Рассмотрим конфигурацию $1s^22s^22p^q$, причем нас интересуют значения $q = 2, 3, 4$, так как в этих случаях появляется аномалия в интервалах между энергиями отдельных термов. В случае атомов типа углерода и кислорода эта аномалия состоит в том, что согласно экспериментальным данным отношение

$$\frac{{}^1S - {}^1D}{{}^1D - {}^3P} \tag{4}$$

равно 1,13, в то время как теория (модель одноэлектронных состояний) дает значение 1,5. В случае атомов типа азота эксперимент дает для отношения

$$\frac{{}^2P - {}^2D}{{}^2D - {}^4S} \tag{5}$$

значение 0,5, а теория — 0,67.

Двухконфигурационное приближение $1s^22s^22p^2 - 1s^22p^4$ в предположении, что радиальная волновая функция $2p$ в обеих конфигурациях одинакова, в случае двухкратно ионизованного кислорода [5] и нейтрального углерода [6] уменьшало отношение (4) с 1,5 до 0,7—0,8. Дальнейшее уточнение при помощи учета изменения волновой функции $2p$ [7, 8] и учета большего числа поправочных конфигураций [9] существенных изменений в последние результаты не внесло. Таким образом вопрос об упомянутой аномалии оставался нерешенным. К решению его попытаемся применить приближение модели двухэлектронных состояний.

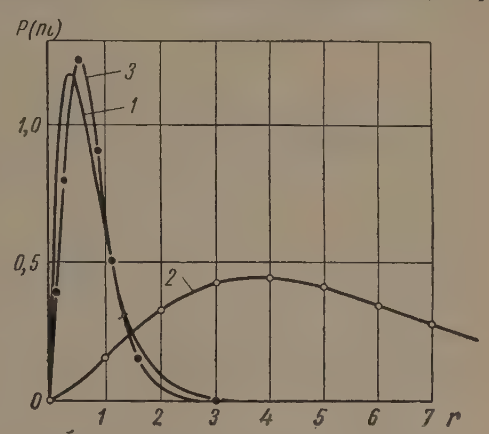
Ввиду того что образование разных термов обусловливается $2p$-электронами, мы ограничиваемся применением к этим электронам модели двухэлектронных состояний. Разумным является предположение о том, что все радиальные функции эквивалентных электронов одинаковы. Тогда волновую функцию оболочки эквивалентных электронов представим согласно формуле (2,4) работы [10].

Расчеты показали, что приближение модели двухэлектронных состояний дало для (4) и (5) соответственно значения 1,1 и 0,5, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

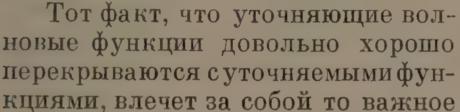
### Обсуждение результатов

В предлагаемом нами способе расчета в волновой функции всего атома появляются несколько одноэлектронных волновых функций с одинаковыми квантовыми числами $nl$, однако различающихся по физическому смыслу. Одни из них описывают состояние электронов (функции $1s$ и $nl$ в формуле (3)), а другие (штрихованные в (3)) уточняют волновые функции других электронов (оболочки $1s$ в (3)). Они существенно отличаются друг от друга. В случае атомов гелия и бериллия, для которых ход функций в обычном одноконфигурационном приближении такой же, как и при моде-

ли двухэлектронных состояний, это видно из рисунков, приведенных в [11]. В случае конфигурации $1s^2 2p$ атома лития модель двухэлектронных состояний вносит существенные изменения по сравнению с обычным многоконфигурационным приближением. Сравнение радиальных волновых функций: $1s$ (описывающей состояние внутренних электронов), $2p$ (описывающей состояние внешнего электрона) и $2p'$ (уточняющей волновую функцию внутренних электронов) приводится на рисунке. Из рисунка видно, что волновая функция, уточняющая волновую функцию внутренних электронов, смещена в сторону функции $1s$ по сравнению с волновой функцией, описывающей состояние внешнего электрона. В случае обычного многоконфигурационного приближения эти две функции заранее предполагаются равными друг другу, вследствие чего практически нельзя получить никакого уточнения.




Сравнение радиальных одноэлектронных волновых функций $1s$ (кривая *1*), $2p$ (кривая *2*) и $2p'$ (кривая *3*) для атома лития в приближении модели двухэлектронных состояний $(1s^2 - 2p'^2 - \ldots)2p$



Тот факт, что уточняющие волновые функции довольно хорошо перекрываются с уточняемыми функциями, влечет за собой то важное следствие, что в многоконфигурационном приближении, применяемом на базе модели двухэлектронных состояний, сохраняется понятие оболочечной структуры атомных электронов. В ранней стадии применения многоконфигурационного приближения (использование одноэлектронных волновых функций, определенных в одноконфигурационном приближении) понятие оболочечной структуры электронного облака теряло свой смысл и это приписывалось характеру приближения [12]. Как мы видим, использование одноэлектронных волновых функций, определенных в многоконфигурационном приближении на базе модели двухэлектронных состояний, полностью восстанавливает понятие электронных оболочек атома.

Численные результаты показывают, что многоконфигурационное приближение, применяемое на базе модели двухэлектронных состояний, представляет уточнение обычного метода многоконфигурационного приближения. Оно в состоянии также устранить тот недостаток теории, согласно которому отношения разностей между энергиями отдельных термов значительно расходились с экспериментальными данными.

Институт физики и математики Академии наук Литовской ССР
Вильнюсский гос. педагогический институт
и Вильнюсский гос. университет им. В. Капсукас

**Цитированная литература**

1. Фок В. А., Веселов М. Г., Петрашень М. И., Ж. эксперим. и теор. физ., **10**, 723 (1940).
2. Юцис А. П., Ж. эксперим. и теор. физ., **23**, 129 (1952).
3. Фок В. А., Докл. АН СССР, **73**, 735 (1950).
4. Визбарайте Я. И., Кавецкис В. И., Юцис А. П., Оптика и спектроскопия, **1**, 282 (1956).
5. Hartree D. R., Swirles B., Proc. Cambridge Philos. Soc., **33**, 240 (1937).
6. Jucys A., Proc. Roy Soc. A, **173**, 59 (1939).
7. Jeffreys B., Proc. Cambridge Philos. Soc., **38**, 290 (1942).
8. Jucys A., J. Phys., **11**, 49 (1947).
9. Юцис А. П., Ж. эксперим. и теор. физ., **19**, 565 (1949).
10. Юцис А. П., Кавецкис В. И., Тр. АН ЛитССР, **Б1**, 9 (1956).
11. Юцис А. П., Тр. X Совещания по спектроскопии, Изд. Львовск. ун-та, **2**, 86 (1958).
12. Daudel A., Odiot S., Brion H., J. Phys. et radium, **15**, 804 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

М. И. ПЕТРАШЕНЬ и Т. Л. ГУТМАН

# ОДНОЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ $Tl^+$ В НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛАХ

При расчете спектра поглощения или испускания кристаллофосфо́ра естественно сначала исходить из простейшей модели: считать центром свечения ион активатора, замещающий катион основного вещества в узле решетки, т. е. пользоваться моделью центрального иона [1]. Для рассматриваемой системы допустимо приближение Борна — Оппенхеймера и, следовательно, на первом этапе расчета допустимо считать положения ядер всех ионов фиксированными. Поле кристалла влияет на ион активатора; поэтому использование для расчета положения и интенсивности полос спектра фосфо́ра волновых функций свободного иона не может привести к удовлетворительным результатам. Этим объясняется неудача расчета отношения сил осцилляторов $f_{a\to в}$, соответствующих переходам ${}^1S_0\to{}^3P_1$ и ${}^1S_0\to{}^1P_1$ для $Tl^+$ в кристалле, проведенного Ноксом и Декстером [2].

В настоящей работе мы разработали метод расчета одноэлектронных волновых функций иона активатора более последовательно, чем это было сделано в [1]. Волновые функции, полученные этим методом для $Tl^+$ в фосфо́ре KCl-Tl, были использованы для расчета отношения

$$\frac{f_{{}^1S_0-{}^3P_1}}{f_{{}^1S_0-{}^1P_1}}.$$

1. Одноэлектронные волновые функции центрального иона являются собственными функциями уравнения Хартри — Фока, имеющего вид:

$$-\frac{1}{2}\Delta\psi_k+\left[-\frac{Z}{r}+V(\mathbf{r})\right]\psi_k(\mathbf{r})-A^\circ\psi_k+U(\mathbf{r})\psi_k-A\psi_k=E_k\psi_k. \quad (1)$$

В этом уравнении $V(\mathbf{r})$ — потенциал экранирования электронами центрального иона, $U(\mathbf{r})$ — потенциал электростатического поля кристалла; $A^0$ и $A$ — соответственно операторы обмена с электронами центрального иона и электронами кристалла.

Все члены в уравнении (1), описывающие поле, можно представить в виде бесконечных рядов, расположенных по решеточным гармоникам идентичного представления группы симметрии кристалла. В дальнейшем будем для определенности рассматривать кубическую решетку. Волновую функцию также представим в виде:

$$\psi_k(\mathbf{r})=\sum_i\frac{1}{r}f_i(r)\,K_i^{(\alpha)}(\vartheta,\varphi),$$

где $K_i^{(\alpha)}$ — кубические гармоники представления, соответствующего рассматриваемому состоянию.

В результате разделения переменных в уравнении (1) получаем бесконечную систему интегро-дифференциальных уравнений для функций $f_i(r)$. Эта система может быть решена только приближенно, и метод такого решения может быть различным в зависимости от расчетной модели, основанной на физических свойствах рассматриваемой системы.

2. В нашей задаче центральным ионом является примесный ион, сохраняющий в кристалле свою индивидуальность. Поэтому в уравнении (1)

мы рассматриваем операторы $U(\mathbf{r})$ и $A$, учитывающие влияние поля кристалла, как операторы возмущения и тем самым распространяем положение, имеющее место для $r<a$ ($a$ — постоянная решетки), на весь кристалл. Тогда, во-первых, все члены в разложении по кубическим гармоникам, соответствующие большим индексам, должны рассматриваться как малые, по сравнению с первыми членами; во-вторых, для определения в нулевом приближении собственного значения $E_k$ уравнения (1) можно применять метод теории возмущения.

Первое предположение позволяет свести систему для $f_i(r)$ к системе уравнений, в которой каждое последующее уравнение содержит на одну функцию больше, чем предыдущие. Первое уравнение этой системы содержит только первую функцию разложения, и, следовательно, решение его не зависит от числа учитываемых в разложении членов. Параметр $E_k$ входит во все уравнения системы и считается в них уже определенным. Мы будем называть эту систему упрощенной.

Для решения уравнений упрощенной системы можно использовать приближенный метод решения статьи [1], который физически сводится к предположению, что поле кристалла образует для электронов центрального иона барьер высотой $\Delta E$, расположенный от ядра центрального иона на расстоянии порядка постоянной решетки.

3. Представляя параметр $E_k$ и собственную функцию $\psi_k$ в уравнении (1) в виде $E_k = E_k^0 + \Delta E_k$, $\psi_k = \psi_k^0 + \psi_k'$, где $E_k^0$ и $\psi_k^0$ — собственное значение и собственная функция соответствующего уравнения свободного иона, мы для $\Delta E_k$ получаем:

$$\Delta E_k = \Delta E_k^U + \Delta E_k^A = \int \psi_k^{0^2}(\mathbf{r})\, U_k(\mathbf{r})\, d\tau + \int \psi_k^0(\mathbf{r})\, A\psi_k^0(\mathbf{r})\, d\tau.$$

При вычислении $\Delta E_k^U$ удобно выделить в $U(\mathbf{r})$ член, соответствующий потенциалу $U_0$ точечной решетки, положив $U(\mathbf{r}) = U_0(\mathbf{r}) + \Delta U$. Очевидно, при вычислении $\int \psi_k^0(\mathbf{r})\, \Delta U\, d\tau = \Delta E_k''$ достаточно учесть неточечность ближайших соседей центрального иона. Вычисление $\Delta E_k' = \int U_0 \psi_k^{02}(\mathbf{r})\, d\tau$ проведено в работе [1]. В результате вычисления получаем:

$$\Delta E_k'(U) = \Delta E_k'(a) \quad \text{и} \quad \Delta E_k'' = \Delta E_k''(a, \Delta a),$$

где $\Delta a$ — сдвиг ближайших соседей центрального иона.

Очевидно, для определения равновесной конфигурации системы в рассматрививаемом состоянии, расчет должен быть произведен для нескольких значений $a$ и $\Delta a$.

Вычисление $\Delta E_A = \int \psi_k^0(\mathbf{r})\, A\psi_k^0(\mathbf{r})\, d\tau$ более сложно. Мы оценили эту величину, учтя обмен с электронами кристалла методом Слетера.

4. Метод построения приближенных решений уравнений упрощенной системы требует знания соответствующих одноэлектронных функций свободного иона $Tl^+$.

Свободный ион $Tl^+$ был рассчитан Хартри методом самосогласованного поля. Предполагая использовать волновые функции $Tl^+$ в кристалле для расчета сил осцилляторов, мы предпочли функциям Хартри одноэлектронные функции, полученные полуэмпирическим методом расчета двухвалентных атомов [3]. Это позволяет в дальнейшем отбросить в формуле для вычисления сил осцилляторов добавочные члены, учитывающие промежуточный тип связи для $Tl^+$.

К настоящему времени расчет для $Tl^+$ в кристалле произведен в первом приближении. Решены первые уравнения систем, соответствующих

рассматриваемым состояниям, причем расчет закончен для постоянной решетки, соответствующей KCl.

При вычислении $\Delta E$ учитывалось шесть ионов $Cl^{-1}$, ближайших к иону активатора; волновые функции $Cl^{-}$ брались из расчета Хартри.

Полученные функции были использованы для предварительной оценки величины отношения $f_{^1S_0-^3P_1}$ к $f_{^1S_0-^1P_1}$. Эта оценка дает основания полагать, что уточнение расчета позволит получить результаты, находящиеся в значительно лучшем согласии с экспериментальными данными, чем результаты американских авторов.

### Цитированная литература

1. Петрашень М. И., Иванова А. В., Вольф Г., Вестн. Ленингр. ун-та **10**, 29 (1956).
2. Knox R. S., Dexter D. L., Phys. Rev., **104**, *5*, 1245 (1956).
3. Петрашень М. И., Абаренков И. В., Тр. X Совещания по спектроскопии, Изд. Львовского гос. ун-та, 2, 1958.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Л. А. ВАЙНШТЕЙН

# ВЫЧИСЛЕНИЕ ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ И СИЛ ОСЦИЛЛЯТОРОВ НА ЭЛЕКТРОННОЙ СЧЕТНОЙ МАШИНЕ

При вычислении сил осцилляторов и других оптических характеристик основную роль играют волновые функции оптического электрона, особенно их поведение при сравнительно большом расстоянии его от ядра. В настоящее время для решения таких задач на электронных счетных машинах для достаточно большого числа случаев по чисто техническим соображениям приходится использовать одноэлектронное приближение или простейшие поправки к нему. По-видимому, наиболее подходящим в данном случае является полуэмпирический метод [1—3], в котором решается уравнение Шредингера для оптического электрона, находящегося в центральном эффективном поле атомного остова, причем в качестве собственного значения используется экспериментальная величина энергии ионизации.

В предыдущей работе [4] мы предложили вычислять поле атомного остова при помощи линейно-деформированных волновых функций, подбирая параметр деформации так, чтобы обеспечить правильное собственное значение. Этот метод использовался для вычисления волновых функций и сил осцилляторов на электронных счетных машинах без учета обмена. В настоящей работе была составлена программа и проведены первые расчеты с учетом обмена. Решение проводилось на универсальной электронной машине «Стрела».

Задача сводится [4] к решению уравнения вида:

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2}+\left[\frac{2\zeta(x)}{x}\omega-\frac{l(l+1)}{x^2}-\alpha^2\omega^2\right]\Phi=\frac{\omega}{x}G(\Phi|x),$$

где $f(r)=\Phi(r/\omega)$— искомая радиальная функция оптического электрона, $\zeta(r)$ — эффективный заряд атомного остатка, $x=r/\omega$, $\alpha^2=E_{\text{эксп}}$, $\omega$ — параметр деформации, $G$ — обменный оператор, являющийся функционалом от $\Phi$. Метод решения в основном тот же, что в [4]. Обмен учитывался методом последовательных приближений, причем в нулевом приближении мы полагали $G=0$. Второе приближение оказывалось уже достаточно близким к первому. Составленная программа, как и в [4], пригодна к любому состоянию и атому.

Во всех случаях учитывался обмен лишь с электронами одной, наиболее близкой к оптическому электрону, оболочке атомного остатка. Для выяснения зависимости $G$ от точности задания волновых функций атомного остатка были проведены расчеты с использованием грубых безузловых аналитических функций и численных функций (последние вычислялись машиной при помощи той же программы). Выяснилось, что те и другие приводят к практически одинаковым функциям $f(r)$. Аналогичный результат был получен в [4] по отношению к эффективному заряду $\zeta(r)$. Таким образом, деформация функций атомного остатка позволяет использовать безузловые аналитические функции для вычисления как обычного, так и обменного потенциала, что существенно упрощает расчеты.

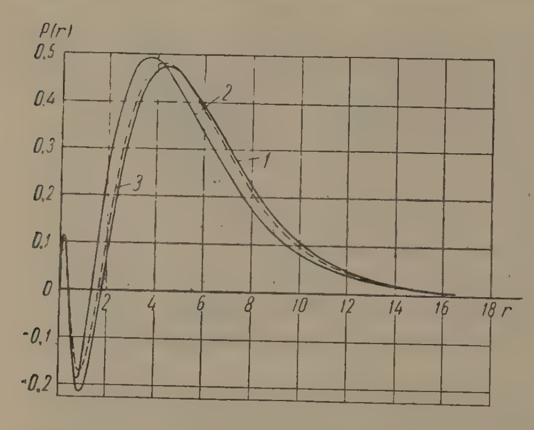
При наличии одинаковых энергетических параметров полученные в настоящей работе волновые функции хорошо согласуются с функциями

Хартри — Фока по крайней мере в области главного максимума и при больших радиусах. Примером могут служить приведенные на рисунке волновые функции $4p$ электрона в состоянии $4^3P$ Ca.

Ниже мы приводим силы осцилляторов для резонансных переходов в In и Tl:

| Атом | Переход | Без обмена | С обменом | Эксперим. |
|---|---|---|---|---|
| In | $5^2P_{3/2} - 6^2S$ | 0,115 | 0,158 | 0,20 [6] |
| Tl | $6^2P_{3/2} - 7^2S$ | 0,145 | 0,191 | 0,04* [5] |

Таким образом, отмечавшееся уже в [4] расхождение с экспериментом в значительной мере остается и при учете обмена. В случае двухвалентных атомов (например, Ca) оно еще больше. Вычисления проведены пока лишь




Волновые функции $4p$-электрона Ca, вычисленные с учетом обмена (четвертое приближение — кривая *1*) и без его учета (нулевое приближение — кривая *2*), а также полученные методом Хартри — Фока (кривая *3*)

для небольшого числа переходов, а экспериментальные результаты зачастую недостаточно надежны, однако имеющиеся данные все же указывают, что учет обмена в ряде случаев, по-видимому, не приводит к согласию с экспериментом. Отсюда возникает необходимость выйти за рамки одноэлектронного приближения.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

**Цитированная литература**

1. Biermann L., Z. Astrophys., 22, 157 (1943).
2. Botes D., Damgaard A., Phil. Trans. Roy Soc., **242**, 101 (1949).
3. Петрашень М. И., Абаренков И. В., Вестн. Ленингр. ун-та, *5*, 141 (1954).
4. Вайнштейн Л. А., Оптика и спектроскопия, **3**, 313 (1957).
5. Кватер Г. С., Ж. эксперим. и теор. физ., **11**, 421 (1941).
6. Островский Ю. И., Пенкин Н. П., Шабанов Л. Н., см. настоящий номер журнала, стр. 725.

* Выступавший в дискуссии Л. В. Гурвич указал, что этот результат не верен, так как получен с неправильной величиной концентрации паров таллия. Исправленное значение составляет 0,14, что значительно ближе к вычисленному.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Л. В. ГУРВИЧ и И. В. ВЕЙЦ

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИЙ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВАНИИ ИЗУЧЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ ИХ ДИССОЦИАЦИИ В ПЛАМЕНАХ

За последние годы в работах Сагдена с сотрудниками *, Хульдта и Лагерквиста [3, 4] и авторов [5, 6] были развиты методы исследования энергии диссоциации соединений металлов, основанные на изучении равновесия реакций металлов с газами — продуктами сгорания пламен. Наиболее удобным из этих методов является метод, связанный с определением парциального давления металла, $P_{\text{М}}$, по интенсивности его линий в спектре пламен. В предположении, что металл присутствует в пламени только в виде атомов М и молекул МХ, парциальное давление исследуемого соединения $P_{\text{МХ}}$ определяется из соотношения:

$$P_{\text{МХ}} = P_{\Sigma\text{М}} - P_{\text{М}},$$

где $P_{\Sigma\text{М}}$ — общее давление соединений металла в пламени **.

Определяя или вычисляя температуру пламени и парциальное давление в нем газа X, не представляет труда вычислить энергию диссоциации МХ из соотношения:

$$D_0(\text{МХ}) = T(\Delta\Phi_T^* - R\ln K_p), \qquad (1)$$

где $K_p = \dfrac{P_{\text{М}} P_{\text{Х}}}{P_{\text{МХ}}}$, $R$ — 1,98726 кал моль$^{-1}$ град$^{-1}$, $\Delta\Phi_T^*$ — изменение приведенного термодинамического потенциала. Анализ точности этого метода при условии, что $P_{\Sigma\text{М}} : P_{\text{М}} = n \gg 1$ и $P_{\text{М}} + P_{\text{МХ}} = P_{\Sigma\text{М}}$, что аналогично предположению о малой степени диссоциации МХ и об отсутствии других соединений металла в пламени, приводит к следующему выражению для предельной ошибки в определяемом значении $D_0$ (МХ):

$$\Delta[D_0(\text{МХ})] = \left[\frac{D_0(\text{МХ})}{T} + R\left(\frac{C_2E_m}{T} - 1\right)\right]\Delta T + \\ + [\Delta(\Delta\Phi_T^*) + R(0{,}25 + \delta A_{mn})]\,T, \qquad (2)$$

где $\Delta T$ и $\Delta(\Delta\Phi_T^*)$ — абсолютные погрешности в значениях $T$ и $\Delta\Phi_T^*$, $\delta A_{mn}$ — относительная погрешность в значении вероятности соответствующего перехода и $E_m$ — энергия его возбуждения в см$^{-1}$.

Следует, однако, отметить, что в выражении (2) перед слагаемым $R\left(\frac{C_2E_m}{T} - 1\right)$ должен стоять коэффициент $\frac{n}{n-1}$, равный 1 при $n \gg 1$ и стремящийся к $\infty$ при $P_{\text{М}} \to P_{\Sigma\text{М}}$. Кроме того, при $P_{\text{М}} \to P_{\Sigma\text{М}}$ резко возрастает ошибка в значении $P_{\text{МХ}}$, определяемом как разность между величинами

* См. [1, 2].

** В работах [5, 7] было показано, что если в пламени образуются соединения MY или $M_nX_m$, их парциальные давления могут быть вычислены и их присутствие учтено при определении $P_{\text{МХ}}$, если известны константы равновесия их реакций диссоциации.

$P_{\Sigma M}$ и $P_M$. Поэтому точность метода падает по мере уменьшения отношения $\frac{P_{\Sigma M}}{P_M}$. Анализ показывает, что метод дает удовлетворительную точность при $P_M \leqslant \frac{1}{3} P_{\Sigma M}$. Поэтому энергия диссоциации MX может определяться рассматриваемым методом только при условии, что:

$$D_0(MX) \geqslant T(\Delta\Phi_T^* + 1{,}38 - R \ln PX). \tag{3}$$

Присутствие в пламени других соединений металла также снижает точность метода, и при $P_{MX} < 0{,}5(P_{\Sigma M} - P_M)$ определение $D_0(MX)$ становится невозможным. Поскольку большая часть металлов образует стабильные соединения с кислородом, последнее обстоятельство, как правило, не позволяет применять этот метод для определения энергий диссоциации других соединений металлов при проведении исследования в кислородных пламенах [8].

Рассматриваемый метод был применен для исследования энергий диссоциации двухатомных окислов элементов III группы (BO, AlO, GaO, InO, TlO), экспериментальные данные о которых отсутствуют или нуждаются в проверке. Исследование проводилось в пламенах $C_2H_2 + O_2$, $H_2 + O_2$, $CO + O_2$ различных составов. Измерения проводились в соответствии с методикой, описанной нами в предыдущих работах [5, 6]. Металлы вводились в пламена в виде растворов их сернокислых и хлористых солей, а бор — в виде $Na_2B_4O_7$. Парциальные давления металлов в пламени определялись на основании измерения интенсивности резонансных линий, соответствующих переходам $^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2,\,3/2}$. В табл. 1 приведены

Таблица 1

**Принятые значения вероятностей переходов**

| Атом | λ, Å | f | $A_{mn}$, сек⁻¹ |
|---|---|---|---|
| Al | 3961,5 | 0,065 [10]; 0,1 [11] | $5{,}5 \cdot 10^7$; $8{,}4 \cdot 10^7$ |
| Ga | 4033 | 0,13 [12] | $5{,}28 \cdot 10^7$ |
| | 4171 | 0,135 [12] | $1{,}03 \cdot 10^8$ |
| In | 4102 | 0,201 [12] | $7{,}9 \cdot 10^7$ |
| | 4511 | 0,218 [12] | $1{,}4 \cdot 10^8$ |
| Tl | 5350 | 0,14 [13] | $6{,}5 \cdot 10^7$ |
| Li | 6708 | 0,72 [14] | $3{,}6 \cdot 10^7$ |
| Na | 5890 | 0,33 [15]; 0,4 [16] * | $6{,}25 \cdot 10^7$; $7{,}3 \cdot 10^7$ |
| | 5896 | 0,67 [15]; 0,80 [16] * | $6{,}25 \cdot 10^7$; $7{,}3 \cdot 10^7$ |

* Пересчитано нами с учетом более точных данных о давлении насыщенных паров натрия.

принятые для расчетов значения вероятностей этих переходов. Определение парциального давления бора в использованных пламенах оказалось невозможным, так как линии бора не возбуждаются в их спектрах. Расчет равновесия в реакциях бора с продуктами сгорания пламен на основании данных [9] о термодинамических свойствах окислов бора позволил показать, что отсутствие линий бора объясняется высокой стабильностью его окислов, обусловливающей низкую величину $P_B$ (ниже $1 \cdot 10^{-10}$ атм) в использованных пламенах. Были измерены парциальные давления алюминия, галлия, индия и таллия в пламенах различного состава и после вычисления величин $P_{\Sigma M} = \frac{x_{H_2O} C_M}{55{,}51 \Sigma N_i}$ (см. [5]) парциальные давления AlO, GaO и InO были найдены из соотношения $P_{MO} = P_{\Sigma M} - P_M$. Расчет равновесия реакций этих металлов с газами пламен

позволил показать, что парциальные давления их других соединений, в том числе таких, как $Al_2O_3$, $Al_2O$ и GaOH, не превышают 5% от величины $P_{\Sigma M}$, и, следовательно, их присутствие в пламенах не может оказать влияния на определение энергий диссоциаций AlO, GaO и InO. При исследовании $D_0$(TlO) было найдено, что в условиях опытов $P_{Tl}$ составляет 70 ÷ 90% от величины $P_{\Sigma Tl}$. Поэтому примененный метод позволил определить только верхнюю границу энергии диссоциации этой молекулы.

Таблица 2

**Значения энергий диссоциации (ккал моль$^{-1}$)**

| Молекула | Наши данные | Данные других авторов |
|---|---|---|
| AlO | 137 ±4*1, *2 | 138±9 [17]; 21 [18]; 81 [19]; 95*3 |
| GaO | 115,6±3 | 68*3 |
| InO | 103 ±5 | 26 [20] |
| TlO | <90 | ~ 0 [20] |
| Ga — OH | <108 | — |
| Tl — OH | <70 | — |
| LiCl | 118 ±4 | 118 [21]; 115 [22] |
| NaCl | 98,5±3,0*1 | 97,6±1,3 [21] |

*1 С учетом двух возможных значений $A_{mn}$.

*2 В работе авторов [7] при вычислении $P_{Al}$ была допущена ошибка.

*3 Вычислено экстраполяцией Берджа — Шпонер.

Найденные значения энергий диссоциации приведены в табл. 2, там же приведены величины, известные ранее в литературе, а также верхние границы энергий связи Ga — OH и Tl — OH, полученные из измерения величины $P_M$ в пламенах с различным содержанием гидроксила.

Поскольку исследование энергий диссоциации соединений металлов с другими элементами в кислородных пламенах рассматриваемым методом невозможно, мы применили для исследования энергий диссоциации молекул LiCl и NaCl предварительно смешанное пламя $H_2 + Cl_2$. Металлы вводились в пламя при помощи распылителя Лундегардта в виде растворов их хлористых солей и $Na_2CO_3$ с током водорода. Исследование производилось в пламени 1,00 $H_2$+ 0,80 $Cl_2$ + 0,016 $H_2O$ (ж). Температура этого пламени, вычисленная теоретически, равна 2450° K, а измеренная по обращению *D*-линий Na равна 2450±100° K*. Парциальные давления металлов измерялись по абсолютной интенсивности линий Na 5890 Å, Na 5896 Å и Li 6708 Å. Принятые значения вероятностей соответствующих переходов приведены в табл. 1. Термодинамические расчеты показали, что при вычислении величин $P_{NaCl}$ и $P_{LiCl}$ можно пренебречь образованием в пламени других соединений этих металлов, в том числе таких, как $M_2Cl_2$, MH и MOH. В то же время существенную роль здесь играет ионизация атомов Li и особенно Na, приводящая к тому, что в хлороводородном пламени $P_{Na^+}$ составляет свыше 30% от величины $P_{\Sigma Na}$. Поэтому парциальные давления исследуемых соединений определялись из соотношения

$$P_{MCl} = P_{\Sigma M} - P_M - P_{M^+},$$

где $P_{M^+}$ находилось совместным решением трех уравнений:

$$P_{M^+} = P_{e^+} P_{Cl^-}; \quad \frac{P_{M^+} P_e}{P_M} = K_1 \quad \text{и} \quad \frac{P_{Cl} P_e}{P_{Cl^-}} = K_2 .$$

Найденные значения энергий диссоциации молекул LiCl и NaCl приведены в табл. 2.

* Более подробные сведения об исследовании пламени могут быть найдены в работе авторов [8].

В настоящей работе впервые в результате исследования равновесия реакции в пламени определена энергия диссоциации молекулы, для которой соответствующее значение было известно ранее достаточно точно на основании данных, полученных другими методами. Хорошее согласие найденного и известного ранее значений $D_0$(NaCl) подтверждает возможность достаточно точного определения энергий диссоциации молекул при исследованиях в пламенах. Резкое расхождение полученных значений $D_0$(AlO) и $D_0$(InO) с данными [18—20] объясняется неправильной интерпретацией спектров обеих молекул. В отношении AlO этот вывод подтверждается недавно опубликованной работой [23]. Что же касается InO, то спектр этой молекулы изучался только в одной работе [24], и желательно его новое исследование. Однако уже сейчас на основании сравнения постоянных молекул BO, AlO, GaO и InO можно показать, что сделанный Хоуэллом [20] вывод о низкой энергии диссоциации InO является неправильным. Можно также предполагать, что $D_0$(TlO) отлична от нуля, и, следовательно, желательны новые попытки получения спектров этой молекулы.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

**Цитированная литература**

1. Sugden T. M., V Sumposium of combustion, p. 405.— New York, 195.
2. Sugden T. M., Trans. Faraday Soc., 52, 1469 (1956).
3. Huldt L., Lagergvist A., Arkiv Fysik, 2, 333 (1950).
4. Huldt L., Lagergvist A., Arkiv Fysik, 3, 525 (1951).
5. Вейц И. В., Гурвич Л. В., Оптика и спектроскопия, 1, 22 (1956).
6. Вейц И. В., Гурвич Л. В., Ж. физ. химии, 31, 2306 (1957).
7. Вейц И. В., Гурвич Л. В., Докл. АН СССР, 108, 659 (1956).
8. Гурвич Л. В., Вейц И. В., Докл. АН СССР, 116, 811 (1957).
9. Huff V., Gordon S., Morrell V., NACA, Rep. 1037, 1950.
10. Никонова Е. И., Автореферат диссертации, ГОИ, 1956.
11. Вайнштейн Л. А., см. настоящий номер журнала, стр. 671.
12. Островский Г. И., Пенкин Н. П., Оптика и спектроскопия, 4, *6* (1958). (1958).
13. Гурвич Л. В., Оптика и спектроскопия, 5, *6* (1958).
14. Steppenson G., Nature, 167, 156 (1951).
15. Мандельштам С. Л., Введение в спектральный анализ.— ГИТТЛ, М.— Л., 1946.
16. Кватер Г. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., 9, 236 (1945).
17. Brewer L., Searcy A., J. Amer. Chem. Soc., 73, 5308 (1951).
18. Rosen B., Physica, 12, 184 (1946).
19. Herzberg G., Spectra of Diatomic Molecules, II Ed.— N. Y. — London—Toronto, 1950.
20. Howell H. G., Proc. Phys. Soc., 57, 32 (1945).
21. Rossini F. D. and oth., NBS USA, Circ. 500.
22. Gaydon A. G., Dissociation Energy and Spectra of Diatomic Molecules, II Ed.— London, 1953.
23. Lagergvist A., Nillson N. E., Barrow R. F., Proc. Phys. Soc., A, 69, 356 (1956).
24. Watson W. W., Shambon A., Phys. Rev., 50, 607 (1936).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

И. В. ДВОРНИКОВА

# ЗАВИСИМОСТЬ ПОЛНОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ОТ АБСОЛЮТНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АТОМОВ В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ

Вопрос о зависимости между концентрацией элемента в источнике света и интенсивностью спектральных линий является одним из важнейших вопросов спектрального анализа. Однако «кривые роста», отражающие характер этой зависимости, хорошо изучены лишь для однородных источников света [1] и совершенно недостаточно исследованы для дуги, искры и других источников, обычно применяемых в практике спектрального анализа. Основная трудность получения кривых роста для этих источников заключается в отсутствии простых и надежных методов измерения концентрации атомов непосредственно в облаке разряда. В связи с этим кривые роста часто строят, определяя концентрацию элемента не в облаке разряда, а в электродах. При такой методике на исследуемую зависимость накладываются влияния, обусловленные сложными процессами поступления вещества в межэлектронный промежуток. В результате кривая роста искажается и сопоставление экспериментальных данных с теоретическими становится затруднительным.

В данной работе была предпринята попытка производить измерения абсолютных концентраций атомов в межэлектродном промежутке по реабсорбции спектральных линий.

Известно, что с ростом концентрации атомов какого-либо элемента в источнике света реабсорбция спектральных линий этого элемента увеличивается и приводит к уширению, а затем и к самообращению спектральных линий. В работе Кована и Дике [2], посвященной рассмотрению реабсорбции спектральных линий в неоднородных источниках, показано, что величина реабсорбции данной спектральной линии зависит главным образом от поглощения в источнике, характеризуемого параметром $p$, и от степени неоднородности источника, характеризуемой параметром $n$. Параметр поглощения $p$ пропорционален вероятности перехода для данной спектральной линии $B$ (или силе осциллятора $f$), концентрации атомов на нижнем уровне $N$ и протяженности источника $l$. Величина $n$ в зависимости от степени неоднородности источника меняется от 1 до $\infty$; причем для однородного источника $n = 1$, а для источника, в котором излучающие и поглощающие атомы пространственно разделены, $n = \infty$. Пользуясь теорией Кована и Дике, можно рассчитать контур реабсорбированной линии для любых значений $p$ и $n$.

Из математического выражения, описывающего форму контура спектральной линии, нетрудно установить зависимость между шириной спектральной линии и величиной параметра поглощения $p$, а также зависимость между параметром $p$ и глубиной провала в самообращенной линии. Характер как той, так и другой зависимости несколько меняется при изменении степени неоднородности источника $n$. На рис. 1 изображены кривые, представляющие собой зависимость $\delta/\delta_0$ от $p$ при различных значениях $n$; $\delta_0$ — исходная полуширина линии для бесконечно тонкого слоя, а $\delta$ — наблюдаемая полуширина.

На рис. 2 представлена зависимость глубины провала

$$\lg \frac{I_{\max}}{I_{(0)}}$$

от $p$ также при различных $n$. Здесь $I_{\max}$ — интенсивность в максимуме самообращенной линии, $I_0$ — интенсивность в центре линии.

Пользуясь кривыми, изображенными на рис. 1 и 2, можно, измерив полуширину реабсорбированной линии или глубину провала в самообращенной линии, найти величину параметра поглощения $p$, а следовательно, и абсолютную концентрацию атомов в плазме разряда (если известно абсолютное значение силы осциллятора для данной линии). Однако для определения величины $p$ по кривым рис. 1 и 2 необходимо еще знать спепень неоднородности источника света $n$. Определить $n$ можно по линиям самообращенного мультиплета с известным отношением сил осциллятора [2]. Измерив глубину провалов в этих линиях, по кривым на рис. 2 определяют значения $p$ для линий мультиплета и, поскольку $p$ пропорционально $f$, из всего семейства кривых выбирают ту, которая дает для найденных значений $p$ отношение, равное отношению сил осцилляторов для линий мультиплета. Тем самым и определяется значение $n$. По зеленому триплету хрома было найдено, что для дуги, свободно горящей в воздухе, $n = 1{,}5$.

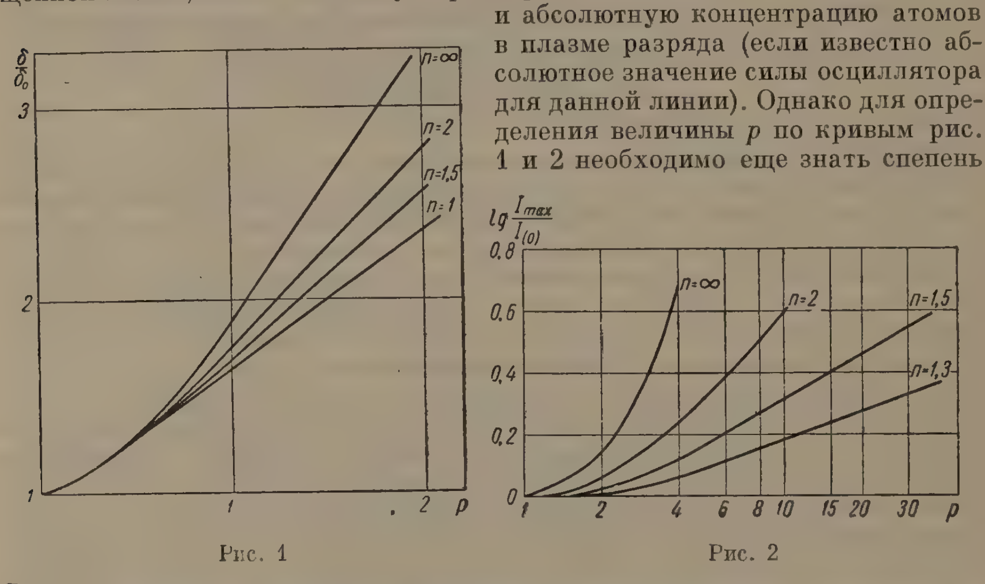



Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Зависимость полуширины спектральной линии от параметра поглощения $p$ и степени неоднородности $n$ источника

Рис. 2. Зависимость глубины провала в самообращенной линии от параметра поглощения $p$ и степени неоднородности $n$ источника

Ввиду того что в основе теории реабсорбции спектральных линий [2] лежит предположение, которое, строго говоря, в дуговом разряде не выполняется (постоянство формы контура по источнику), представлялось интересным сопоставить метод определения абсолютных концентраций атомов по реабсорбции спектральных линий с каким-либо другим методом. С этой целью были поставлены специальные опыты, в которых концентрация атомов определялась одновременно по самообращенным линиям и методом крюков Рождественского. Опыты показали, что никакого систематического расхождения между методами не наблюдается. Более подробно эта работа излагалась в докладе на X Совещании по спектроскопии.

Обычно кривые роста представляют собой зависимость логарифма полной интенсивности спектральной линии $I_0$ от логарифма произведения $Nf$. Поскольку параметр поглощения $p$ пропорционален $Nf$, мы сочли целесообразным строить кривую роста в координатах $\lg I_0/\lg p$. Опреде-

лялась полная интенсивность линий двух триплетов хрома 4497, 4546, 4580 Å и 5204, 5206, 5208 Å. Все эти линии имеют общий нижний уровень и отношения сил осцилляторов для них известны [3]. Для линии 5208 Å величина *p* определялась экспериментально по контуру линии, для остальных линий она вычислялась благодаря известным отношениям сил осцилляторов.

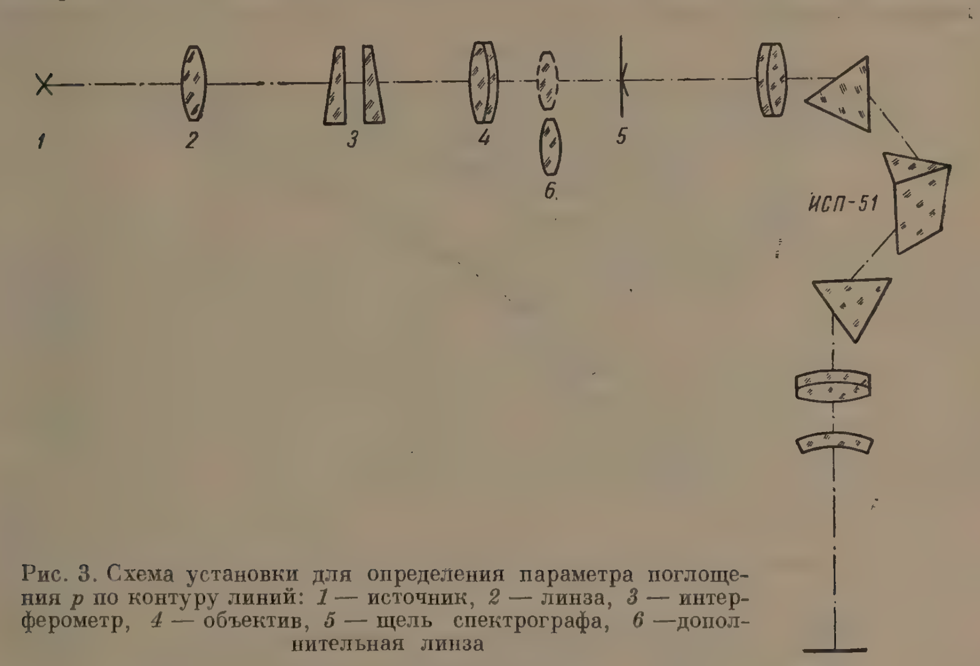



Рис. 3. Схема установки для определения параметра поглощения *p* по контуру линий: *1* — источник, *2* — линза, *3* — интерферометр, *4* — объектив, *5* — щель спектрографа, *6* — дополнительная линза

Экспериментальная установка изображена на рис. 3. Свет от дуги *1* проходит через осветительную линзу *2* и попадает на интерферометр Фабри—Перо *3*. Проектирующий объектив *4* фокусирует интерференционную картину на щель *5* спектрографа ИСП-51. Линза *6* укреплена на салазках и может быть легко введена в пучок света и выведена из него. Если дополнительная линза *6* введена в пучок света, то интерференционная картина на щели спектрографа размывается и освещенность щели становится равномерной.

Фотографирование производилось в следующем порядке: на первом снимке фотографировались контуры линий для определения величины *p*, второй снимок делался с введением дополнительной линзы *6* — он служил для определения полных интенсивностей линий, затем снова снималась интерференционная картина для определения *p*.

Обычно значения *p*, определенные по первому и третьему снимкам, мало отличались друг от друга. Но если различие почему-либо превосходило 20%, снимки браковались. В качестве электродов использовались образцы сплава Ni-Cr с содержанием Cr 2 %, 9,37 и 74%. Дополнительным электродом служил медный стержень. Во всех образцах сплава Ni-Cr содержалось одно и то же количество железа, поэтому линия железа 4384 Å была выбрана в качестве линии сравнения. Спектры всех четырех образцов фотографировались один за другим, затем снимался ступенчатый ослабитель, и вся серия пленок проявлялась одновременно. Обрабатывались пленки обычным методом фотографического фотометрирования. Всего было получено пять серий пленок при несколько различающихся условиях горения дуги. Для каждой серии строилась своя кривая роста.

Представлялось интересным сравнить экспериментально полученные кривые роста с теоретической, вычисленной с учетом степени неоднородности источника. Полные интенсивности вычислялись графически для

$n = 1,5$ и для $p$ в интервале 0,01÷100. Из рис. 4 видно, что экспериментальные точки удовлетворительно совмещаются с теоретической кривой роста *1*. Разброс точек составляет в среднем ± 10%. На этом же рисунке показана кривая роста *2* для однородного источника. При малых $p$ кривые полностью совпадают, при больших $p$ — расходятся, но незначительно. Следовательно, неоднородность источника не оказывает значительного влияния на форму кривой роста. Наклон в 45°, полученный как для экспе-

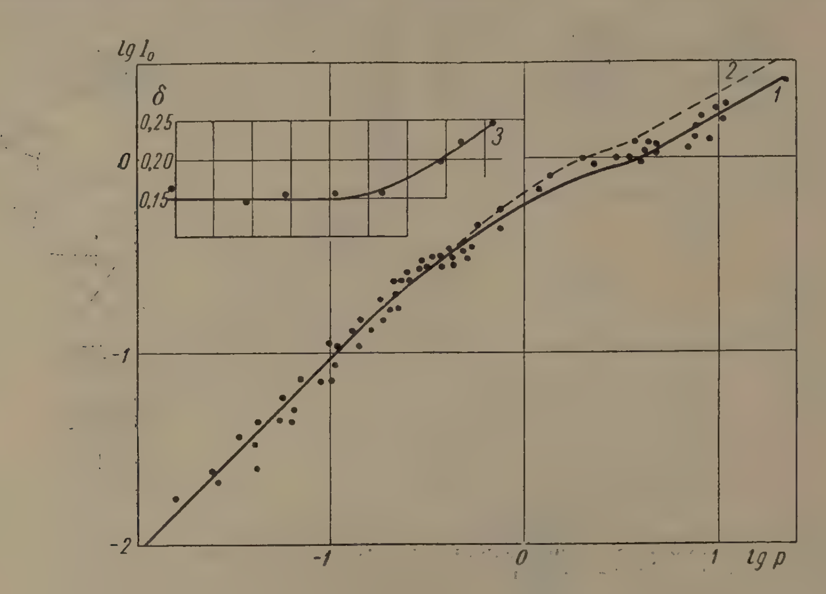



Рис. 4. Сравнение теоретической зависимости логарифма полной интенсивности спектральной линии от логарифма параметра поглощения $p$ (кривая роста) с экспериментальными данными: *1* — теоретическая кривая, *2* — кривая роста для однородного источника, точки — экспериментальные; *3* — кривая возрастания полуширины линии при увеличении $p$

риментальной, так и для теоретической кривых роста, еще раз указывает на то, что при малых концентрациях атомов в источнике света существует линейная зависимость между концентрацией элемента и интенсивностью спектральных линий. Наблюдаемые довольно часто отступления от линейной зависимости объясняются, по-видимому, либо влиянием процессов поступления вещества в облаке разряда, либо тем, что концентрация недостаточно мала и сказывается реабсорбция спектральных линий. Из кривой роста видно, что самопоглощение играет заметную роль, начиная с $\lg p = -0,5$, что соответствует $Nf = 3.10^{11}$; это примерно на порядок меньше величины, приводимой В. М. Мельченко [4].

Кривая *3* на рис. 4 показывает возрастание ширины линии при увеличении $p$. Легко заметить, что ширина линии начинает возрастать примерно при том же значении $p$, при котором начинается загиб кривой роста. Это обстоятельство было отмечено также в работе И. М. Нагибиной [5].

### Цитированная литература

1. Унзольд А., Физика звездных атмосфер,— ГИИЛ, М., 1949.
2. Cowan R. D., Dieke G. H., Rev. Mod. Phys., 20, 418 (1948).
3. Островский Ю. И., Пенкин Н. П., Оптика и спектроскопия, 3, 193 (1957).
4. Мельченко В. С., Оптика и спетроскопия, 1, 321 (1956).
5. Нагибина И. М., Диссертация,—ЛИТМО, 1955.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

И. М. НАГИБИНА

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ СИЛ ОСЦИЛЛЯТОРОВ В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ ПО ШИРИНЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Теория Дике и Кауэна [1] и вытекающие из нее следствия использовались нами для измерения концентраций атомов или ионов в дуговом разряде переменного тока, а также для определения относительных сил осцилляторов для некоторых переходов.

Измерения велись в той области «кривой роста», которая соответствует загибу кривой и таким концентрациям в разряде, при которых имеет место уширение спектральных линий, но еще отсутствует самообращение.

Дуга горела между угольными электродами. На торцовую поверхность нижнего угольного электрода наносился тонкий слой соли исследуемого элемента. Предварительно определялась степень неоднородности облака дугового разряда.

Измерив ширину линии, по теоретическим кривым зависимости ширины линии от параметра поглощения $p$* можно определить этот параметр $u$, исходя из него, вычислить концентрацию невозбужденных атомов $N_а$ по формуле:

$$p = \frac{le^2}{2mc} \cdot \frac{1}{\delta_0} f N_а, \tag{1}$$

где $f$ — абсолютное значение силы осциллятора, $\delta_0$ — ширина линии для бесконечно тонкого слоя, $l$ — толщина источника.

Нами экспериментально была получена линейная зависимость между шириной некоторых линий FeI, MgII, MnII, CaII от концентрации атомов или ионов в разряде.

Из формулы (1) вытекает возможность определения относительных сил осцилляторов для переходов на общий нижний уровень на основании соотношения:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{f_1}{f_2} \cdot \frac{\delta_{2,0}}{\delta_{1,0}}, \tag{2}$$

где $p_1$ и $p_2$ — параметры поглощения для измеряемых переходов в данных условиях опыта при наличии уширения, $\delta_{1,0}$ и $\delta_{2,0}$ — ширина линий для бесконечно тонкого слоя.

Осуществление предлагаемого метода определения относительных сил осцилляторов достаточно просто. Если работать при небольшом поглощении, то нет необходимости определять степень неоднородности облака, так как кривые зависимости $\frac{\delta}{\delta_0} = f(p)$ в начале координат совпадают для разных $n$ (см. [2]). Необходимо только экспериментально подобрать концентрацию, при которой заметно уширение исследуемых линий, и точно измерить их ширину $\delta$ при помощи прибора высокой разрешающей силы.

* См. текст [2].

**Значения относительных сил осцилляторов для линий CaII, FeI, MnII, MgII**

| Элемент | λ, Å | Переход | Значения $f_1/f_2$ | |
|---|---|---|---|---|
| | | | наши данные | данные других авторов |
| CaII | 3933,66<br>3968,47 | $4^2S_{1/2} - 4^2P_{3/2}$<br>$4^2S_{1/2} - 4^2P_{1/2}$ | 2,05 | 1,96 [3] |
| FeI | 3047,60<br>2994,43 | $a^5D_2 - y^5D^0_3$<br>$a^5D_3 - y^5D^0_2$ | 1,34 | 1,31 [4] |
| MnII | 2949,20<br>2939,30<br>2933,05 | $a^5S_2 - z^5P^0_3$<br>$a^5S_2 - z^5P^0_2$<br>$a^5S_2 - z^5P^0_1$ | 7,0 : 5,1 : 3,1<br>±2,8 % | 7,0 : 5,05 :<br>: 3,0 [5] |
| MgII | 2795,2<br>2802,7 | $1^2S_{1/2} - 2^2P_{3/2}$<br>$1^2S_{1/2} - 2^2P_{3/2}$ | 2,09±6,8 % | — |
| MnII | 2576,11<br>2593,73<br>2605,10 | $a^7S_3 - z^7P^0_4$<br>$a^7S_3 - z^7P^0_3$<br>$a^7S_3 - z^7P^0_1$ | 9 : 6,7 : 5,2<br>±3,0% | 9:6,2:4,3 [5]<br>(вычисленные) |

В таблице приводятся результаты наших измерений для некоторых элементов. Измерения по MgII выполнены Г. В. Коллиопиной.

При помощи предлагаемого метода могут быть сделаны оценки абсолютных значений, хотя это требует дополнительных исследований.

Ленинградский институт
точной механики и оптики

**Цитированная литература**

1. Cowan R. D., Dicke G. H., Rev. Mod. Phys., 20, 418 (1948).
2. Дворникова И. В., см. настоящий номер журнала, стр. 677.
3. Никонова Е. И. и Прокофьев В. К., Оптика и спектроскопия, 1, 290 (1956).
4. Пенкин Н. П., Парчевский Г. Ф., Вест. Ленингр. ун-та, 11, 113 (1954).
5. Seward, Physica Rev., 37, 344 (1931).

Ю. П. ДОНЦОВ и Л. А. КОРОСТЫЛЕВА

# ИЗОТОПИЧЕСКОЕ СМЕЩЕНИЕ В СПЕКТРАХ ЦЕРИЯ И ЦИРКОНИЯ

В данной работе изучалось изотопическое смещение около магических чисел 50 и 82. При переходе от $N = 82$ к $N = 84$ Муракава [1] и Аррое [2] обнаружили наличие «скачка» в величине смещения, однако их результаты не согласуются между собой. Наличие скачка около магического числа нейтронов 50 экспериментально до последнего времени не было доказано.

Для изучения изотопического смещения в спектрах церия и циркония нами применялась обычная в аналогичных работах методика возбуждения и фотографирования спектров [3]. В случае изотопов $Ce^{136}$, $Ce^{138}$ и $Ce^{140}$ это смещение меньше полуширины спектральной линии. Поэтому оно находилось графическим методом в предположении, что компоненты линий этих изотопов расположены эквидистантно, в соответствии с массовыми числами. Смещение между компонентами подбиралось таким, чтобы полуширина контура, построенного графическим сложением контуров отдельных компонент, равнялась полуширине спектральной линии обогащенного образца. Контуры компонент линий отдельных изотопов строились согласно процентному содержанию их в образце.

Изотопическое смещение в спектре циркония, так же как и в случае церия, оказалось меньше полуширины спектральной линии. Поэтому в работе с цирконием была предусмотрена возможность вывода на оптическую ось спектрографа последовательно четырех разрядных трубок, каждая из которых содержала один из обогащенных изотопов. Спектры этих изотопов фотографировались на одну и ту же пластинку. Смещение определялось по сдвигу интерференционных максимумов исследуемых линий относительно репера, нанесенного на каждую спектрограмму. Дальнейшие расчеты проводились так же, как если бы все компоненты изотопической структуры находились на одной спектрограмме. Постоянство интерференционной картины относительно репера при переходе от одного спектра к другому проверялось по положению колец одной из линий в спектре аргона. Для получения истинной величины изотопического смещения из наблюдаемого учитывался изотопный состав образцов.

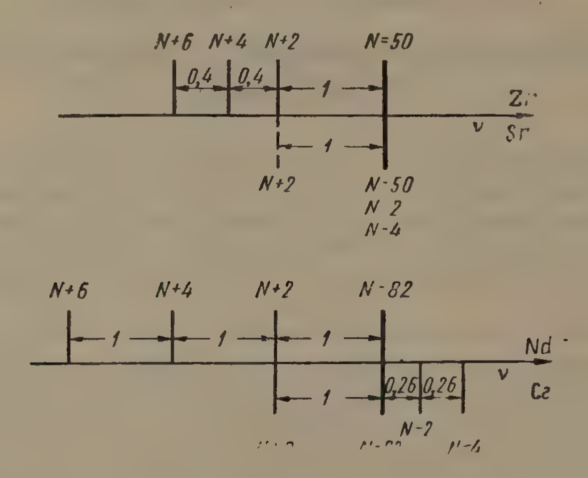
Изотопическое смещение линий изотопов $Ce^{136}$, $Ce^{138}$, $Ce^{140}$ и $Ce^{142}$ было исследовано нами на четырех линиях. Средняя величина отношения $\Delta\nu_{140-142}$: $\Delta\nu_{138-140}$ оказалась равной 3,85, т. е. смещение между изотопами 140 и 142 почти в четыре раза больше, чем между изотопами 138 и 140. Кроме этого, изотопическое смещение в спектре церия между изотопами церия 140 и 142 было промерено на 102 линиях. Эти данные были использованы для расширения классификации спектра церия.

Изотопическое смещение в спектре циркония было исследовано на 46 линиях нейтрального атома. Наблюдаемое смещение, за исключением трех случаев, отрицательно, а величина его в основном, так же как и в объемном эффекте, зависит от конфигурации перехода и лишь незначительно от мультиплетности. На некоторых линиях изотопическое смещение определяется суммой объемного и массового эффектов, на других — только мас-

совым. Это дало возможность оценить объемную часть изотопического смещения в спектре циркония:

$$\Delta\nu_{об}\ (90-92) = -5\cdot10^{-3}\ см^{-1}, \quad \Delta\nu_{об}\ (92-94) = -2\cdot10^{-3}\ см^{-1}.$$

Таким образом, объемный эффект в спектре циркония, хотя он и меньше массового, вносит заметный вклад в полное смещение. На основании полученных данных была уточнена классификация некоторых спектральных линий.




Относительное положение компонент линий изотопов около магических чисел 50 и 82 (сплошные линии представляют положение компонент с измеренным экспериментально смещением, пунктирная — предполагаемое положение компоненты $Sr^{90}$)

Результаты работы показывают, что смещение линий изотопов $Ce^{136}$, $Ce^{138}$ и $Ce^{140}$ такого же порядка величины, как и в спектре бария. С другой стороны, смещение компонент линий церия 140 и 142 совпадает с данными других авторов [4], это говорит в пользу того, что величина «скачка» при переходе от $N = 82$ к $N = 84$ определена правильно.

Для обнаружения «скачка» около $N = 50$ необходимо исследовать изотопическое смещение как между изотопами с числом нейтронов меньше, так и с числом нейтронов больше магического. Цирконий же не имеет изотопов с числом нейтронов меньше 50. В недавно опубликованной работе Хьюза [5] показано, что объемное смещение компонент линий изотопов стронция с числом нейтронов меньше 50 в пределах ошибок эксперимента равно нулю. Следовательно, результаты нашей оценки величины объемного эффекта между изотопами циркония 90 и 92 служат косвенным подтверждением наличия такого же «скачка» в изотопическом смещении при $N = 50$, как и в случае церия. Для непосредственного доказательства необходимо определить величину объемного эффекта между изотопами стронция 88 и 90.

Кроме установленного сходства в поведении изотопического смещения около $N = 50$, 82 и 126 в спектре циркония наблюдается также и отличие. Оно состоит в том, что $\Delta\nu_{об\,(90-92)}$ больше $\Delta\nu_{об\,(90-94)}$, в то время как в спектрах неодима и самария ($N = 82$) смещение между линиями соответствующих пар изотопов одинаковое (рисунок). На этом рисунке приводится относительное положение компонент линий изотопов около магических чисел 50 и 82.

В развитой Вайлетсом и др. [6] теории объемного эффекта все аномалии в изотопическом смещении объясняются изменением деформации ядра. Однако известно, что ядра, содержащие магическое число нейтро-

нов, являются сферически симметричными. Недостаток или избыток нескольких нейтронов по сравнению с заполненной оболочкой не может привести к деформации ядра: добавление к замкнутой оболочке новой пары нейтронов вызывает лишь резкое увеличение радиуса ядра, что проявляется в виде «скачков» в изотопическом смещении при переходе через магические числа. Заполнение различных подоболочек при увеличении числа нейтронов в ядре также может привести к заметным отклонениям от закона $r = R_0 \cdot A^{1/3}$ при переходе от одного изотопа к другому. В связи с этим можно предположить, что обнаруженное в спектре циркония различие в величине изотопического смещения $\Delta\nu_{об(90-92)}$ и $\Delta\nu_{об\,(92-94)}$ связано с тем, что 52-я и 54-я пары нейтронов заполняют различные подоболочки.

В заключение авторы выражают благодарность А. Р. Стриганову за постановку темы и интерес к работе.

### Цитированная литература

1. Murakawa K., Ross J. S., Phys. Rev., **83**, 1272 (1951).
2. Arroe H., Phys. Rev., **93**, 94 (1954).
3. Коростылева Л. А., Стриганов А. Р., Яшин Н. М., Ж. эксперим. и теор. физ., 28, 471 (1955).
4. Brix P., Frank H., Z. Phys., **127**, 289 (1950).
5. Hughes R. H., Phys. Rev., **105**, *4*, 1260 (1957).
6. Wilets L., Hill D. L., Ford K. W., Phys. Rev., **91**, 1988 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Н. Г. МОРОЗОВА и Г. П. СТАРЦЕВ

# ИЗОТОПИЧЕСКОЕ СМЕЩЕНИЕ ЛИНИЙ В СПЕКТРЕ ИОНИЗОВАННОГО УРАНА

Изотопический эффект в спектре урана был обнаружен и исследован на линиях UI и UII [1—4]. Наиболее полно и обстоятельно он был исследован А. Р. Стригановым и Л. А. Коростылевой [5] для установления зависимости смещений от электронных конфигураций и определения смещения в термах. В результате изучения сдвигов на классифицированных линиях между изотопами $U^{238}$ и $U^{235}$ были экспериментально найдены закономерности изотопического смещения в спектре урана. Все линии, нижние термы которых относятся к конфигурациям с проникающими $s^2$- и $s$-электронами, имеют наибольшие и отрицательные смещения (компонента линии более легкого изотопа смещается в сторону больших волновых чисел). Линии, нижние термы которых относятся к более высоким электронным конфигурациям с непроникающими $f$- и $d$-электронами, испытывают меньшее и только положительное смещение. В табл. 1 приведено среднее смещение в линиях урана для каждой конфигурации нижнего терма.

Таблица 1

**Смещение линий в спектре урана для разных изотопов и конфигураций термов**

| Состояние атома и электронная конфигурация нижнего терма | Δν (235—238), см⁻¹ | |
|---|---|---|
| | Стриганов [5] | Макнелли [3] |
| UI $5f^3\,6d\,7s^2$ | —0,40 | —0,30 |
| UI $5f^3\,6d^2\,7s$ | —0,44 | —0,10 |
| UII $5f^3\,7s^2$ | —0,84 | —0,90 |
| UII $5f^3\,6d\,7s$ | —0,51 | —0,20 |
| UII $5f^3\,6d^2$ | +0,51 | +0,20 |
| UII $5f^4\,7s$ | —0,76 | —0,30 |
| UII $5f^4\,6d$ | +0,43 | +0,40 |

В настоящей работе было исследовано изотопическое смещение линий спектра ионизованного урана, который авторы описали в своей предыдущей работе [6]. Мы предполагали, что этот спектр может быть приписан иону урана более высокой степени ионизации, чем $U^+$. В дальнейшем мы отделили спектры различных степеней ионизации один от другого на основании изучения полярного эффекта, и это предположение получило еще одно подтверждение. По-видимому, спектр, описание которого приведено в работе [6], является спектром трижды ионизованного урана.

Исследование изотопического смещения линий в этом спектре производилось при помощи вогнутой дифракционной решетки 600 штр мм⁻¹ радиусом 5,2 м в установке Пашена — Рунге. В качестве источника возбуждения применялся низковольтный импульсный разряд с минимальной индуктивностью, схема которого приведена на рис. 1.

Нижним электродом служил брикет, спрессованный из смеси окиси одного из изотопов урана с медным порошком, верхним — пруток красной меди. Спектры изотопов урана 238, 235 и 233 фотографировались в стык со спектром железа на ультрафиолетовых пластинках Агфа во втором и третьем порядке решетки, где дисперсия составляет соответственно 1,6 и 1,05 Å мм⁻¹. Для получения спектра требовалось около 100 импульсных вспышек. Для более точной установки несмещенного положения линий на спектры изотопов накладывались спектры меди, возбуждаемые в дуге переменного тока ($i = 4A$, экспозиция 5 сек).

Смещения большинства линий измерялись на двух-трех пластинках при помощи компаратора ИЗА-2 и полученные результаты усреднялись. В табл. 2 приведены длины волн линий ионизованного урана, их интенсивности, оцененные визуально по 10-балльной шкале, и величина изотопических сдвигов.

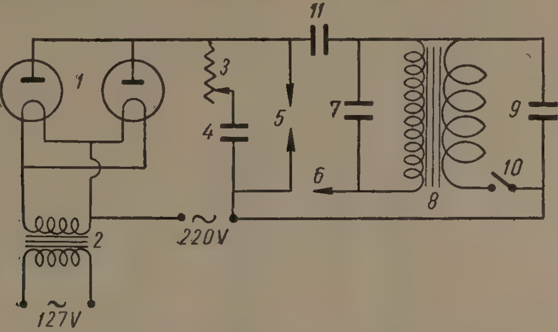



Рис. 1. Схема низковольтного импульсного источника: *1*— лампы ВГ-236, *2* — трансформатор накала, *3* — реостат, *4* — батарея конденсаторов ЭФ, 4000 μ F, 300V, *5* — разрядный промежуток, *6* — вспомогательный промежуток, *7* — конденсатор 150 pF, 300 V, *8* — тракторная бобина, *9* — конденсатор 20 μF, 300 V, *10* — прерыватель, *11* — разделительный конденсатор

Из 200 исследованных линий у 175 смещение положительное (компонента линии, соответствующей легкому изотопу, смещается в сторону больших волновых чисел) и только у 25 линий — отрицательное. Весьма характерно, что все линии с отрицательным смещением расположены в коротковолновой области спектра — приблизительно до 2700 Å.

Всего несколько линий имеют небольшие $\Delta\nu$ — порядка 0,1—0,2 см$^{-1}$, у большинства линий смещения $\Delta_{235-238}$ попадают в интервал 0,3 ÷ 0,7 см$^{-1}$, а $\Delta\nu_{233-238}$ — в интервал 0,5 ÷ 0,9 см$^{-1}$. Максимальное смещение $\Delta\nu_{235-238} \approx + 1,6$ см$^{-1}$, $\Delta_{233-238} \approx + 2,3$ см$^{-1}$.

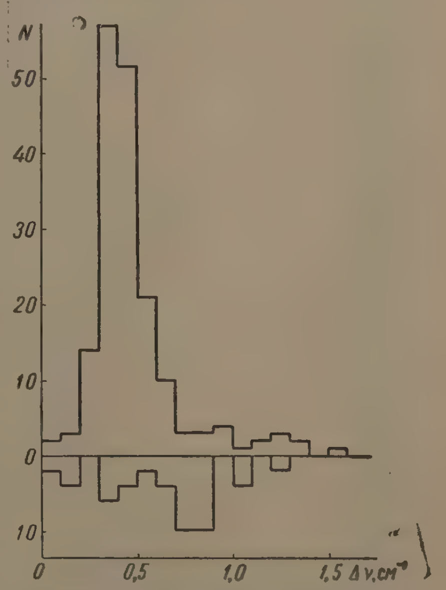



Рис. 2. Диаграмма распределения изотопических смещений

На рис. 2 приведена диаграмма распределения числа линий с разными изотопическими смещениями $\Delta\nu_{238-235}$, причем вверх по оси ординат отложено число линий с положительным смещением, вниз — с отрицательным. Диаграмма показывает резко выраженный максимум при смещениях 0,3 ÷ 0,5 см$^{-1}$ с положительным знаком и небольшой максимум при отрицательных смещениях к 0,7 ÷ 0,9 см$^{-1}$. Менее интенсивные максимумы наблюдаются у линий с положительными смещениями $> 0.8$ см$^{-1}$. Следует подчеркнуть, что все такие линии отличаются невысокой интенсивностью с оценкой 1—3.

Из рассмотрения экспериментальных результатов по изотопическому смещению линий ионизованного урана можно сделать следующие заключения.

1. Исследованные линии урана можно разбить на три группы, каждая из которых соответствует переходам на уровни разных электронных кон-

Таблица 2

**Изотопическое смещение линий в спектре ионизованного урана***

| λ, Å | Интенсивность | Изотопическое смещение | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $\Delta\lambda_{235-238}$, Å | $\Delta\lambda_{233-238}$, Å | $\Delta\nu_{235-238}$, см⁻¹ | $\Delta\nu_{233-238}$, см⁻¹ |
| 2394,124 | 1 | 0,075 | 0,120 | 1,31 | 2,10 |
| 2457,958 | 2 | 0,036 | 0,053 | 0,60 | 0,89 |
| 2471,974 | 4 | 0,023 | 0,040 | 0,38 | 0,65 |
| 2488,815 | 1 | —0,049 | —0,089 | —0,81 | —1,43 |
| 2502,752 | 2 | 0,020 | 0,032 | 0,32 | 0,51 |
| 2503,296 | 2 | 0,023 | 0,036 | 0,37 | 0,57 |
| 2508,297 | 5 | —0,065 | —0,109 | —1,03 | —1,73 |
| 2542,553 | 4 | 0,036 | 0,064 | 0,56 | 0,99 |
| 2546,439 | 3 | —0,051 | —0,089 | —0,80 | —1,38 |
| 2548,166 | 4 | —0,049 | —0,079 | —0,76 | —1,22 |
| 2555,918 | 6 | —0,021 | —0,035 | —0,33 | —0,54 |
| 2563,206 | 3 | —0,055 | —0,096 | —0,84 | —1,46 |
| 2564,902 | 2 | 0,074 | 0,102 | 1,12 | 1,55 |
| 2572,209 | 5 | —0,053 | —0,082 | —0,80 | —1,24 |
| 2575,727 | 2 | —0,006 | —0,010 | —0,09 | —0,15 |
| 2576,571 | 6 | —0,067 | —0,106 | —1,01 | —1,60 |
| 2585,472 | 1 | 0,063 | 0,090 | 0,94 | 1,34 |
| 2587,357 | 2 | —0,013 | —0,036 | —0,19 | —0,54 |
| 2587,519 | 2 | —0,037 | —0,064 | —0,55 | —0,96 |
| 2594,816 | 2 | —0,010 | —0,019 | —0,15 | —0,28 |
| 2606,166 | 1 | —0,023 | —0,037 | —0,34 | —0,54 |
| 2606,979 | 5 | 0,023 | 0,035 | 0,34 | 0,51 |
| 2610,405 | 5 | —0,046 | —0,072 | —0,68 | —1,06 |
| 2612,817 | 4 | 0,025 | 0,037 | 0,37 | 0,55 |
| 2624,271 | 5 | —0,052 | —0,082 | —0,074 | —1,19 |
| 2625,493 | 3 | —0,024 | —0,046 | —0,35 | —0,67 |
| 2627,567 | 10 | 0,025 | 0,039 | 0,36 | 0,56 |
| 2645,129 | 1 | —0,057 | —0,089 | —0,81 | —1,27 |
| 2647,015 | 3 | —0,061 | —0,101 | —0,88 | —1,45 |
| 2647,421 | 3 | —0,028 | —0,052 | —0,41 | —0,74 |
| 2649,508 | 2 | 0,051 | 0,084 | 0,73 | 1,20 |
| 2650,585 | 1 | 0,037 | 0,046 | 0,53 | 0,65 |
| 2651,828 | 10 | 0,030 | 0,038 | 0,43 | 0,55 |
| 2659,942 | 4 | 0,044 | 0,073 | 0,62 | 1,03 |
| 2668,938 | 8 | 0,053 | 0,082 | 0,74 | 1,15 |
| 2673,925 | 8 | 0,034 | 0,055 | 0,47 | 0,77 |
| 2674,898 | 3 | 0,025 | 0,046 | 0,35 | 0,64 |
| 2675,598 | 2 | —0,035 | —0,065 | —0,49 | —0,91 |
| 2677,325 | 1 | 0,031 | 0,051 | 0,43 | 0,71 |
| 2680,413 | 2 | —0,052 | —0,078 | —0,72 | —1,08 |
| 2682,289 | 10 | 0,030 | 0,046 | 0,41 | 0,64 |
| 2685,939 | 4 | 0,025 | 0,051 | 0,35 | 0,70 |
| 2690,005 | 9 | 0,030 | 0,048 | 0,41 | 0,66 |
| 2693,310 | 3 | 0,057 | 0,101 | 0,79 | 1,39 |
| 2695,890 | 3 | 0,030 | 0,049 | 0,41 | 0,67 |
| 2702,822 | 3 | 0,101 | 0,150 | 1,38 | 2,05 |
| 2703,894 | 3 | 0,040 | 0,062 | 0,55 | 0,85 |
| 2709,777 | 2 | —0,064 | —0,101 | —0,87 | —1,38 |
| 2729,522 | 3 | 0,038 | 0,058 | 0,52 | 0,79 |
| 2730,805 | 9 | 0,033 | 0,049 | 0,45 | 0,66 |
| 2738,503 | 9 | 0,032 | 0,047 | 0,43 | 0,63 |
| 2739,737 | 9 | 0,041 | 0,067 | 0,55 | 0,89 |
| 2747,146 | 3 | 0,039 | 0,052 | 0,52 | 0,69 |
| 2748,279 | 1 | 0,027 | 0,042 | 0,36 | 0,56 |
| 2749,725 | 2 | 0,037 | 0,050 | 0,49 | 0,66 |
| 2756,280 | 10 | 0,032 | 0,046 | 0,42 | 0,60 |

Примечания. * Линии табл. 2 отнесены к данному спектру главным образом по признаку изменения их интенсивности при различных условиях разряда. Для ряда линий проведен также контроль правильности классификации по характеру их усиления у электродов и по их усилению в магнитном поле.

** Вероятно присутствие тех или иных помех.

Таблица 2 (продолжение)

| λ, Å | Интенсивность | Изотопическое смещение | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $\Delta\lambda_{235-238}$, Å | $\Delta\lambda_{233-238}$, Å | $\Delta\nu_{235-238}$, см⁻¹ | $\Delta\nu_{233-238}$, см⁻¹ |
| 2762,416 | 10 | 0,037 | 0,053 | 0,48 | 0,70 |
| 2780,855 | 4 | 0,029 | 0,045 | 0,37 | 0,58 |
| 2781,361 | 10 | 0,024 | 0,041 | 0,31 | 0,53 |
| 2785,709 | 8 | 0,031 | 0,050 | 0,40 | 0,64 |
| 2797,642 | 1 | 0,044 | 0,050 | 0,57 | 0,64 |
| 2811,481 | 2 | 0,042 | 0,061 | 0,53 | 0,77 |
| 2818,297 | 2 | 0,028 | 0,042 | 0,35 | 0,53 |
| 2839,100 | 3 | 0,028 | 0,042 | 0,35 | 0,53 |
| 2858,761 | 10 | 0,027 | 0,051 | 0,33 | 0,62 |
| 2863,034 | 5 | 0,031 | 0,047 | 0,38 | 0,57 |
| 2870,103 | 3 | 0,032 | 0,052 | 0,39 | 0,63 |
| 2879,116 | 4 | 0,033 | 0,049 | 0,40 | 0,59 |
| 2879,595 | 4 | 0,031 | 0,049 | 0,37 | 0,59 |
| 2880,282 | 4 | 0,029 | 0,047 | 0,35 | 0,57 |
| 2880,802 | 3 | 0,103 | 0,150 | 1,24 | 1,80 |
| 2894,585 | 4 | 0,032 | 0,048 | 0,38 | 0,57 |
| 2903,601 | 4 | 0,030 | 0,050 | 0,35 | 0,59 |
| 2912,897 | 2 | 0,077 | 0,114 | 0,90 | 1,34 |
| 2916,473 | 1 | 0,081 | 0,128 | 0,95 | 1,50 |
| 2919,484 | 1 | 0,077 | 0,107 | 0,90 | 1,26 |
| 2927,160 | 5 | 0,031 | 0,048 | 0,36 | 0,56 |
| 2933,142 | 8 | 0,039 | 0,054 | 0,45 | 0,63 |
| 2940,395 | 6 | 0,034 | 0,050 | 0,39 | 0,58 |
| 2943,370 | 1 | 0,027 | 0,053 | 0,31 | 0,61 |
| 2945,302 | 2 | 0,033 | 0,049 | 0,38 | 0,56 |
| 2957,715 | 8 | 0,055 | 0,077 | 0,63 | 0,88 |
| 2960,263 | 8 | 0,037 | 0,063 | 0,42 | 0,72 |
| 2982,768 | 6 | 0,026 | 0,046 | 0,29 | 0,52 |
| 2985,586 | 1 | 0,061 | 0,079 | 0,68 | 0,89 |
| 2987,311 | 3 | 0,038 | 0,054 | 0,43 | 0,60 |
| 3005,694 | 2 | 0,035 | 0,052 | 0,39 | 0,58 |
| 3006,814 | 2 | 0,036 | 0,055 | 0,40 | 0,60 |
| 3009,273 | 1 | 0,033 | 0,061 | 0,36 | 0,67 |
| 3013,863 | 10 | 0,032 | 0,048 | 0,35 | 0,53 |
| 3023,417 | 1 | 0,036 | 0,059 | 0,39 | 0,65 |
| 3026,773 | 3 | 0,049 | 0,064 | 0,53 | 0,70 |
| 3032,192 | 3 | 0,027 | 0,047 | 0,29 | 0,51 |
| 3041,205 | 2 | 0,038 | 0,061 | 0,41 | 0,66 |
| 3044,849 | 5 | 0,046 | 0,077 | 0,50 | 0,83 |
| 3065,528 | 5 | 0,051 | 0,083 | 0,54 | 0,88 |
| 3068,293 | 4 | 0,045 | 0,077 | 0,48 | 0,82 |
| 3074,769 | 9 | 0,037 | 0,067 | 0,39 | 0,71 |
| 3086,040 | 10 | 0,045 | 0,083 | 0,47 | 0,87 |
| 3093,890 | 7 | 0,064 | 0,093 | 0,67 | 0,97 |
| 3095,188 | 7 | 0,040 | 0,067 | 0,42 | 0,70 |
| 3103,720 | 7 | 0,035 | 0,067 | 0,36 | 0,70 |
| 3122,238 | 6 | 0,043 | 0,078 | 0,44 | 0,80 |
| 3122,899 | 3 | 0,046 | 0,083 | 0,47 | 0,85 |
| 3128,360 | 7 | 0,062 | 0,104 | 0,63 | 1,06 |
| 3129,091 | 3 | 0,043 | 0,078 | 0,44 | 0,80 |
| 3133,661 | 1 | 0,051 | 0,097 | 0,52 | 0,99 |
| 3135,018 | 2 | 0,049 | 0,072 | 0,50 | 0,73 |
| 3137,568 | 3 | 0,054 | 0,081 | 0,55 | 0,82 |
| 3140,007 | 3 | 0,096 | 0,156 | 0,97 | 1,58 |
| 3147,457 | 1 | 0,054 | 0,083 | 0,55 | 0,84 |
| 3151,682 | 1 | 0,155 | 0,227 | 1,56 | 2,29 |
| 3157,381 | 1 | 0,013 | 0,049 | 0,13 | 0,49** |
| 3159,839 | 1 | 0,048 | 0,078 | 0,48 | 0,78 |
| 3162,512 | 5 | 0,041 | 0,067 | 0,41 | 0,67 |
| 3163,791 | 2 | 0,067 | 0,103 | 0,67 | 1,03 |
| 3174,735 | 3 | 0,040 | 0,075 | 0,40 | 0,74 |
| 3181,200 | 9 | 0,038 | 0,072 | 0,37 | 0,71 |
| 3184,463 | 3 | 0,043 | 0,072 | 0,42 | 0,71 |

Таблица 2 (продолжение)

| λ, Å | Интенсивность | Изотопическое смещение | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $\Delta\lambda_{235-238}$, Å | $\Delta\lambda_{233-238}$, Å | $\Delta\nu_{235-238}$, см⁻¹ | $\Delta\nu_{233-238}$, см⁻¹ |
| 3189,858 | 3 | 0,045 | 0,078 | 0,44 | 0,77 |
| 3192,874 | 1 | 0,049 | 0,085 | 0,48 | 0,83 |
| 3196,743 | 1 | 0,128 | 0,206 | 1,25 | 2,01 |
| 3199,175 | 5 | 0,041 | 0,077 | 0,40 | 0,75 |
| 3202,544 | 2 | 0,051 | 0,089 | 0,50 | 0,87 |
| 3206,279 | 1 | 0,110 | 0,158 | 1,07 | 1,54 |
| 3212,435 | 2 | 0,048 | 0,083 | 0,46 | 0,80 |
| 3217,435 | 7 | 0,042 | 0,075 | 0,40 | 0,72 |
| 3228,505 | 3 | 0,070 | 0,113 | 0,67 | 1,09 |
| 3230,206 | 7 | 0,046 | 0,030 | 0,44 | 0,77 |
| 3250,852 | 10 | 0,059 | 0,100 | 0,56 | 0,94 |
| 3264,719 | 5 | 0,048 | 0,085 | 0,45 | 0,80 |
| 3274,505 | 4 | 0,056 | 0,091 | 0,52 | 0,85 |
| 3277,048 | 3 | 0,043 | 0,078 | 0,40 | 0,73 |
| 3278,485 | 3 | 0,072 | 0,132 | 0,67 | 1,23 |
| 3280,626 | 6 | 0,046 | 0,076 | 0,43 | 0,70 |
| 3285,690 | 3 | 0,043 | 0,073 | 0,40 | 0,67 |
| 3291,885 | 3 | 0,089 | 0,153 | 0,82 | 1,42 |
| 3302,325 | 2 | 0,041 | 0,076 | 0,38 | 0,70 |
| 3309,502 | 7 | 0,046 | 0,078 | 0,42 | 0,71 |
| 3312,278 | 2 | 0,124 | 0,182 | 1,13 | 1,66 |
| 3323,561 | 1 | 0,051 | 0,072 | 0,46 | 0,65 |
| 3327,043 | 6 | 0,054 | 0,081 | 0,49 | 0,73 |
| 3328,568 | 6 | 0,049 | 0,078 | 0,44 | 0,70 |
| 3330,423 | 6 | 0,045 | 0,077 | 0,41 | 0,69 |
| 3338,836 | 2 | 0,049 | 0,078 | 0,44 | 0,70 |
| 3346,052 | 10 | 0,048 | 0,081 | 0,43 | 0,72 |
| 3355,028 | 2 | 0,056 | 0,083 | 0,50 | 0,73 |
| 3360,158 | 6 | 0,051 | 0,089 | 0,45 | 0,79 |
| 3363,728 | 6 | 0,061 | 0,113 | 0,54 | 1,00 |
| 3366,914 | 5 | 0,054 | 0,086 | 0,48 | 0,76 |
| 3375,297 | 6 | 0,045 | 0,089 | 0,39 | 0,78 |
| 3378,545 | 6 | 0,049 | 0,085 | 0,43 | 0,74 |
| 3388,465 | 2 | 0,029 | 0,059 | 0,25 | 0,51 |
| 3390,558 | 4 | 0,051 | 0,083 | 0,44 | 0,72 |
| 3394,302 | 4 | 0,056 | 0,086 | 0,48 | 0,74 |
| 3408,979 | 3 | 0,054 | 0,092 | 0,46 | 0,79 |
| 3417,843 | 8 | 0,060 | 0,095 | 0,51 | 0,81 |
| 3447,805 | 3 | 0,067 | 0,111 | 0,56 | 0,93 |
| 3448,440 | 9 | 0,048 | 0,073 | 0,40 | 0,61 |
| 3468,472 | 8 | 0,048 | 0,073 | 0,40 | 0,60 |
| 3488,603 | 1 | 0,064 | 0,101 | 0,52 | 0,83 |
| 3494,453 | 6 | 0,048 | 0,086 | 0,39 | 0,70 |
| 3521,925 | 1 | 0,035 | 0,051 | 0,28 | 0,41 |
| 3533,003 | 1 | 0,156 | 0,248 | 1,25 | 1,98 |
| 3539,933 | 6 | 0,044 | 0,067 | 0,35 | 0,53 |
| 3548,770 | 1 | 0,019 | 0,029 | 0,15 | 0,23 |
| 3552,431 | 3 | 0,032 | 0,127 | 0,25 | 1,00** |
| 3563,321 | 6 | 0,054 | 0,083 | 0,42 | 0,65 |
| 3573,458 | 1 | 0,054 | 0,083 | 0,42 | 0,65 |
| 3600,716 | 6 | 0,048 | 0,073 | 0,37 | 0,56 |
| 3610,333 | 7 | 0,054 | 0,085 | 0,41 | 0,64 |
| 3619,398 | 2 | 0,038 | 0,073 | 0,29 | 0,56 |
| 3646,005 | 2 | 0,035 | 0,051 | 0,26 | 0,38 |
| 3685,979 | 4 | 0,048 | 0,076 | 0,35 | 0,56 |
| 3704,338 | 2 | 0,064 | 0,095 | 0,47 | 0,69 |
| 3719,900 | 7 | 0,051 | 0,089 | 0,37 | 0,64 |
| 3777,894 | 4 | 0,041 | 0,060 | 0,29 | 0,42 |
| 3785,854 | 4 | 0,051 | 0,083 | 0,36 | 0,58 |
| 3833,580 | 1 | 0,057 | 0,070 | 0,39 | 0,48 |
| 3856,546 | 4 | 0,038 | 0,060 | 0,25 | 0,40 |
| 3863,389 | 4 | 0,038 | 0,089 | 0,25 | 0,60 |
| 3865,512 | 4 | 0,057 | 0,095 | 0,38 | 0,64 |

Таблица 2 (продолжение)

| λ, Å | Интенсивность | Изотопическое смещение | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $\Delta\lambda_{235-238}$, Å | $\Delta\lambda_{233-238}$, Å | $\Delta\nu_{235-238}$, см⁻¹ | $\Delta\nu_{233-238}$, см⁻¹ |
| 3878,986 | 3 | 0,057 | 0,086 | 0,38 | 0,57 |
| 3909,500 | 2 | 0,060 | 0,111 | 0,39 | 0,73 |
| 3999,832 | 4 | 0,048 | 0,092 | 0,30 | 0,58 |
| 4057,364 | 1 | 0,067 | 0,098 | 0,41 | 0,60 |
| 4128,966 | 2 | 0,048 | 0,080 | 0,28 | 0,47 |
| 4158,600 | 3 | 0,054 | 0,102 | 0,31 | 0,59 |
| 4193,434 | 2 | 0,064 | 0,089 | 0,36 | 0,50 |
| 4202,825 | 5 | 0,054 | 0,086 | 0,30 | 0,49 |
| 4204,506 | 1 | 0,029 | 0,083 | 0,16 | 0,47** |
| 4362,922 | 1 | 0,092 | 0,144 | 0,48 | 0,76 |
| 4363,663 | 1 | 0,067 | 0,089 | 0,35 | 0,47 |
| 4377,026 | 1 | 0,077 | 0,115 | 0,40 | 0,60 |

фигураций. Основную группу составляют линии с положительными смещениями порядка $0{,}3 \div 0{,}5$ см$^{-1}$. Во вторую группу входят слабые линии с положительными смещениями $> 0{,}8$ см$^{-1}$ и в третью — линии с отрицательными смещениями порядка $0{,}7 \div 0{,}9$ см$^{-1}$.

2. В соответствии с теорией объемного эффекта у тяжелых элементов энергетические уровни более легкого изотопа будут лежать глубже, чем уровни более тяжелого. Поскольку изотопические сдвиги линий связаны со смещениями энергетических уровней, постольку очевидно, что в большинстве случаев отрицательные сдвиги будут проявляться на тех линиях урана, которые соответствуют переходам с несмещенного или с мало смещенного терма на смещенный. Наоборот, положительные сдвиги будут наблюдаться на линиях, которые соответствуют переходам со смещенного терма на несмещенный. Таким образом, линии третьей группы с отрицательными смещениями, вероятно, обусловлены переходами $7p \to 7s$, линии основной группы с положительными смещениями — переходами $7p \to 6d$ или $6d \to 5f$. Слабые линии второй группы с положительными смещениями, возможно, соответствуют менее интенсивным переходам $7s \to 5f$.

В работе А. Р. Стриганова на линиях урана был обнаружен четно-нечетный сдвиг, т. е. дополнительное смещение линий нечетных изотопов по сравнению с линиями четных изотопов в сторону компонент линии изотопов меньших массовых чисел. В спектре ионизованного урана также для большинства линий величина изотопического смещения на одну массовую единицу между четным изотопом $U^{238}$ и нечетным изотопом $U^{235}$ больше, чем между нечетными изотопами $U^{235}$ и $U^{233}$.

Средняя величина отношения этих смещений по всем исследованным линиям: $\Delta\nu_{238-235}/\Delta\nu_{235-233} \approx 1{,}17$, что находится в соответствии с данными других авторов.

### Цитированная литература


1. Anderson O. E., White H. E., Phys. Rev., 71, 911 (1947).
2. Burkhart L. E., Stukenbrocker G. L., Adams S., Phys. Rev., 75, 83 (1949).
3. McNally J. R., J. Opt. Soc. America, 39, 271 (1949).
4. Smith D. D., Stukenbrocker G. L., Mc Nally J. R., Phys. Rev., 84, 383 (1951).
5. Стриганов А. Р., Коростылева Л. А., Ж. эксперим. и теор. физ., 29, (4) 10, 393 (1955).
6. Морозова Н. Г., Старцев Г. П., Оптика и спектроскопия, 2, 382 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Н. И. КАЛИТЕЕВСКИЙ, В. И. ПЕРЕЛЬ и М. П. ЧАЙКА

# О ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ИЗ ОПТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

В обширной литературе, посвященной определению ядерных моментов из оптических измерений, имеется некоторое количество работ, в которых анализируются ошибки, часто встречающиеся при вычислении значений моментов приближенными квантовомеханическими методами. Меньшее внимание уделяется оценке точности промежуточного этапа обработки результатов — определению констант сверхтонкой структуры (с. т. с.) из экспериментальных данных. Между тем этот вопрос имеет первостепенное значение, так как, зная константы с. т. с., можно без проведения квантовомеханических расчетов определить весьма важные ядерные константы (например, величину отношения магнитных и квадрупольных моментов двух изотопов изучаемого элемента).

Если считать, что нецентральное взаимодействие ядра с электронной оболочкой атома складывается только из магнитного и квадрупольного взаимодействий, то, как это впервые показал Казимир [1], для каждого подуровня с. т. с. справедлива формула:

$$\nu = \nu_0 + \frac{A}{2} C + BC(C+1), \qquad (1)$$

где $A$ и $B$ — константы с. т. с., используемые для вычисления магнитного и квадрупольного моментов ядра, а $C$ — некоторая комбинация квантовых чисел:

$$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1).$$

Если имеется больше трех подуровней с. т. с., то число уравнений будет превышать число неизвестных величин ($\nu_0$, $A$, $B$), и при вычислениях для усреднения случайных ошибок опыта целесообразно использовать метод наименьших квадратов. При этом обычными способами могут быть оценены ошибки $\Delta B$ и $\Delta A$, обусловленные ошибками измерения интервалов между подуровнями с. т. с. $\delta(\Delta\nu_F)$.

Но при измерениях интервалов, кроме случайных ошибок, могут иметь место также систематические ошибки, которых трудно избежать при неполном разрешении структуры линии, при наличии каких-либо плохо учитываемых наложений и т. д. Систематические ошибки могут также возникнуть в том нередко встречающемся случае, когда измерение интервалов проводится по нескольким спектрограммам, полученным с интерферометрами разной толщины. Наличие систематических ошибок при измерении интервалов с. т. с. приведет к искажению значений констант $A$ и $B$ и скажется в первую очередь при вычислении величины квадрупольного момента ядра. При использовании только что изложенной процедуры при помощи статистической обработки результатов трудно выявить допущенное искажение значений констант с. т. с. Поэтому дополнительная обработка экспериментальных данных другим независимым методом представляется весьма целесообразной. Для этой цели может быть использован метод, предложенный недавно Шварцем [2] для определения моментов высших порядков (октупольных и др.) из радиоспектроскопических измерений.

Можно показать, что если рассматривать нецентральное взаимодействие ядра с электронной оболочкой как возмущение и ограничиться при этом рассмотрении первым приближением*, то без каких-либо дополнительных предположений получается формула:

$$\Delta\nu_F = \sum_{k=1}^{n} A_k M_{kF}, \tag{2}$$

где $n$ — число интервалов между подуровнями с. т. с., а $A_1$ и $A_2$ — соответствующие константы с. т. с., связанные с константами $A$ и $B$ следующим образом:

$$A_1 = IJA, \quad A_2 = \frac{2I(2I-1)J(2J-1)}{3} B.$$

Числа $M_{kF}$ зависят только от квантовых чисел данного подуровня

$$M_{1F} = \frac{1}{2IJ} C, \quad M_{2F} = \frac{6}{2I2J(2J-1)(2I-1)} \left[C(C+1) - \frac{4}{3} I(I+1)J(J+1)\right].$$

$\Delta\nu_F$ отсчитывается от центра тяжести мультиплета с. т. с. Сумма вида (2) не является бесконечной, так как коэффициенты $M_{kF}$ обращаются в 0 при $k > 2I$ или $k > 2J$ (в зависимости от того, какое из этих квантовых чисел меньше), поэтому сумма (2) содержит столько членов, сколько интервалов имеется в мультиплете с. т. с.

Константы $A_k$ вычисляются по формуле:

$$A_k = N_k \sum_F (2F+1) M_{kF} \Delta\nu_F, \tag{3}$$

где $N_k$ — некоторое число, зависящее от квантовых чисел $I$ и $J$, $\Delta\nu_F$ в этом случае могут отсчитываться от любой компоненты с. т. с. Зависимость погрешности $A_k$ от ошибок эксперимента определяется выражением:

$$\delta A_k = N_k \sum_F (2F+1) |M_{kF}| \delta(\Delta\nu_F).$$

Таким образом, мы имеем простую схему для вычисления констант с. т. с. Конечно, эта схема при наличии систематических ошибок опыта также может приводить к искаженным значениям констант $A$ и $B$, но наличие в уравнении (2) коэффициентов $A_k$, зависящих от $C^3$ и более высоких степеней этого параметра, в некоторых случаях позволяет выделить параболическую зависимость в чистом виде. Сходимость же констант $A$ и $B$, определенных двумя независимыми методами, в значительной степени гарантирует отсутствие систематических ошибок.

Эти общие соображения о целесообразности применения метода Шварца при обработке данных, полученных методом оптической спектроскопии, иллюстрируются двумя примерами.

Первый из них относится к определению констант с. т. с. для ядер $U^{233}$ и $U^{235}$ [3, 4]. Ниже приводятся значения коэффициентов $A_k$ для терма $227_8$ (из структуры линии 6464,97 Å изотопа $U^{235}$) и значения констант $A$ и $B$. Все значения констант даны в единицах $10^{-3}$ см$^{-1}$.

$A_1 = 103 \pm 1$, $A_5 = -0{,}05 \pm 0{,}12$ $A = 3{,}68 \pm 0{,}04$,
$A_2 = -15{,}6 \pm 1$, $A_6 = -0{,}006 \pm 0{,}02$ $B = -0{,}0093 \pm 0{,}0005$.
$A_3 = 0{,}28 \pm 0{,}8$ $A_7 = -0{,}0007 \pm 0{,}006$
$A_4 = -0{,}12 \pm 0{,}4$

* Приближение II порядка необходимо применять лишь в том случае, когда ширина тонкой структуры будет одного порядка величины со сверхтонким расщеплением.

Полученные таким образом значения констант $A$ и $B$ находятся в отличном согласии со значениями, определенными ранее [3] по формуле Казимира:

$$A = 3{,}66 \text{ и } B = -0{,}0095 \pm 0{,}002.$$

Аналогичные вычисления были проведены для термов $227_8$, $205_8$, $169_7$ атома $U^{233}$ и также показали вполне удовлетворительное согласие между значениями констант $A$ и $B$, полученных двумя независимыми методами. Рассмотрение этих результатов показывает, что в данном случае систематические ошибки измерений были невелики и не сказались на точности определения констант с. т. с.

Другой результат получается при определении констант с. т. с. нечетных изотопов меди [5]. В этом случае наблюдается значительное расхождение в константах $B$, вычисленных двумя методами. Ниже приводятся значения коэффициентов $A_k$ для терма $^2D_{5/2}$ изотопов меди и значения констант $A$ и $B$, определенных нами методом Шварца:

| | $Cu^{63}$ | $Cu^{65}$ | | |
|---|---|---|---|---|
| $A_1 =$ | $138 \pm 1,$ | $148 \pm 1,$ | $A_{63} = 61{,}6 \pm 0{,}5,$ | $A_{65} = 65{,}8 \pm 0{,}5,$ |
| $A_2 =$ | $-1{,}22 \pm 0{,}3,$ | $-1{,}09 \pm 0{,}3,$ | $B_{63} = 0{,}20 \pm 0{,}05,$ | $B_{65} = 0{,}18 \pm 0{,}05.$ |
| $A_3 =$ | $0{,}18 \pm 0{,}05,$ | $0{,}097 \pm 0{,}05,$ | | |

В ранее опубликованной работе [5] при помощи метода Казимира были получены значения констант:

$$A_{63} = 61{,}4, \quad A_{65} = 65{,}7,$$
$$B_{63} = 0{,}30, \quad B_{65} = 0{,}23.$$

Мы видим, что константы $B$, полученные различными способами обработки данных, разнятся почти в 1,5 раза, тогда как для констант $A$ имеется вполне удовлетворительное согласие.

Вычисленные в работе [5] значения квадрупольных моментов ядер $Cu^{63}$ и $Cu^{65}$ существенно превышают значения, полученные Блини [6] методом парамагнитного резонанса (см. таблицу).

**Сравнение различных методов определения констант сверхтонкой структуры изотопов меди**

| По данным | Величина квадрупольных моментов $10^{-24}$ см$^2$ | | Отношение квадрупольных моментов $Q_{63}/Q_{65}$ |
|---|---|---|---|
| | $Cu^{63}$ | $Cu^{65}$ | |
| Работы [5], обработанные: | | | |
| по Казимиру . . . . . . . . . . . | —0,28 | —0,22 | 1,28 |
| по Шварцу . . . . . . . . . . . | —0,19 | —0,17 | 1,12 |
| Работы [6], полученным по методу парамагнитного резонанса . . . . | —0,15 | —0,14 | |
| Радиоспектроскопических измерений [7] | | | 1,08 |

Завышенным оказалось также полученное в [5] отношение квадрупольных моментов $Q_{63}/Q_{65}$ по сравнению с радиоспектроскопическими измерениями Крюгера [7]. Значения констант с. т. с., полученные при помощи метода Шварца. значительно лучше согласуются с результатами радиоспектроскопических измерений, чем значения констант, полученные при помощи метода Казимира, что также иллюстрируется данными таблицы. Это доказывает целесообразность использования, в дополнение к обычному способу определения констант с. т. с., также и предлагаемого нами метода обработки экспериментальных данных.

Применение метода Шварца позволяет вычислить моменты высших порядков. В этой связи следует поставить вопрос, можно ли на основании

оптических измерений установить наличие у ядра октупольного момента. Хотя в приведенных выше значениях констант $A_k$ для терма $^2D_{3/2}$ меди имеется превышение величины $A_3$ над уровнем случайных ошибок опыта, было бы неразумно приписать это значение $A_3$ октупольному взаимодействию. Это следует из того, что, по оценке Шварца [2], величина октупольного момента какого-либо ядра (выраженного в соответствующих единицах) должна быть того же порядка, что и величина квадрупольного момента этого же ядра. Тогда грубая оценка показывает, что $\frac{A_3}{A_2} \approx 10^{-6}$.

В работах Жакерино и др. [8, 9], определивших октупольные моменты $J^{127}$ и $In^{115}$, это отношение получилось такого же порядка.

Поэтому следует считать, что точность оптических измерений явно недостаточна для определения моментов высших порядков (октупольного и др.), а полученные нами значения $A_3$ для терма $^2D_{3/2}$ меди отражают не октупольное взаимодействие, а наличие систематических ошибок в измерении положения подуровней с. т. с.

Физический институт
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

### Цитированная литература

1. Casimir H., Teyler's Tweede Genootschap; XI.— Haarlem, 1936.
2. Schwartz C., Phys. Rev., 97, 380 (1955).
3. Калитеевский Н. И., Чайка М. П., Оптика и спектроскопия, 1, 809 (1956).
4. Калитеевский Н. И., Чайка М. П., Докл. АН СССР, 103, 49 (1955); Вестн. Ленингр. ун-та, *11*, 121 (1955).
5. Калитеевский Н. И., Чайка М. П., Оптика и спектроскопия, 1, 606, (1956).
6. Bleany B., Bowers K., Trenam R., Proc. Phys. Soc. A., London, 66, 410 (1953).
7. Krüger H., Meyer-Berkhout U., Z. Phys., 132, 171 (1952).
8. Jaccarino V., King J., Satten R., Stroke H., Phys. Rev. 94, 1798 (1954).
9. Kusch P., Eck T., Phys. Rev., 94, 1799 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Л. В. ЛЕСКОВ и Л. П. ВАСИЛЬЕВА

# О МЕТОДЕ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПО ПОЛОСАТЫМ СПЕКТРАМ МОЛЕКУЛ

Метод измерения температуры по электронно-колебательным спектрам двухатомных молекул CN, $C_2$ и некоторых других в случае, когда вращательная структура не разрешена, развит в трудах Орнштейна, Смита и их сотрудников [1—5]. До последнего времени считалось, что точность этого метода, в общем, низка [6]. Настоящая работа посвящена рассмотрению вопросов точности определения вероятностей электронно-колебательных переходов и точности измерения температуры, применимости той или иной молекулы для пирометрических целей, а также реабсорбции в молекулярных полосах.

Вопрос о точности теоретического определения вероятностей перехода мы рассмотрели на примере полос фиолетовой системы CN 3883 и 3871 Å (переходы 0—0 и 1—1), 4216 и 4197 Å (переходы 0—1 и 1—2). В табл. 1 приведены результаты экспериментальных и теоретических работ, в которых определялись значения вероятностей перехода для этих полос.

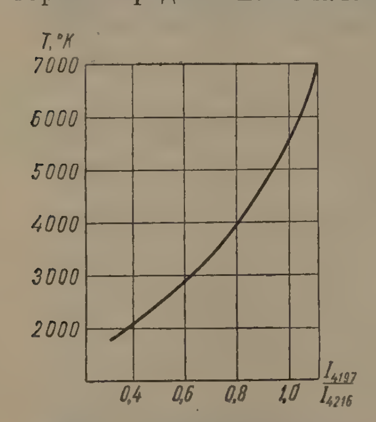



Рис. 1. Пирометрическая кривая для относительной интенсивности CN 4216 и 4197 A

Точность вычисления вероятностей перехода $p\ (v',\ v'')$ определяется:

1) точностью метода расчета факторов Франка — Кондона; наиболее точными являются методы, использующие потенциальную функцию Морзе*;

2) точностью принципа Франка — Кондона (соответствующая теория развита в [19—20]); при этом необходимо отметить, что точность определения зависимости электронного момента перехода $R_e\,(r)$ от междуядерного расстояния не превосходит 5 %; однако внутри каждой секвенции ($\Delta v = \mathrm{const}$) эта ошибка значительно меньше, и для $p\,(1,1)\,/p\,(0,0)$ она составляет $\sim 1\ \%$, а для $p\,(1,2)\,/\,p\ (0,\ 1)$—меньше 0,2 %;

3) точностью задания молекулярных констант $\omega_e$, $\omega_e x_e$, $r_e$; значения которых для состояний $B^2\Sigma^+$ и $\chi^2\Sigma^+$ CN, определенные в разных работах, приведены в табл. 2; пользуясь данными этой таблицы, мы вычислили при помощи формул Маннебека [12] (полагая в них $\omega_e' = \omega_e'' = \omega_e$) и работы Бейтса [14] значения:

$$\frac{p\,(1,1)}{p\,(0,0)} = 0{,}88 \pm 0{,}02, \qquad \frac{p\,(1,2)}{p\,(0,1)} = 1{,}62 \pm 0{,}02. \qquad (1)$$

Сомерс [5] после анализа ряда экспериментальных работ получил:

$$\frac{p\,(1,2)}{p\,(0,1)} = 1{,}62 \pm 0{,}02.$$

При помощи этой величины, используя общий вид пирометрической

* Для больших квантовых чисел $v$ точность этих методов падает.

Таблица 1

**Экспериментальные и теоретические значения вероятностей перехода для молекулы CN**

А. Экспериментальные значения

| λ, Å | (v′, v″) | По данным авторов | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | [1] | [7] | [8] | [9] | [5] |
| 3883 | 0,0 | 1,000 | 0,842 | 0,759 | 1,000 | — |
| 3871 | 1,1 | 0,870 | 0,640 | 0,529 | 0,813 | — |
| $q = p_2/p_1$ | — | 0,870 | 0,760 | 0,697 | 0,813 | 0,870 |
| 4216 | 0,1 | 0,055 | 0,132 | 0,148 | 0,092 | — |
| 4197 | 1,2 | 0,095 | 0,212 | 0,176 | 0,133 | |
| $q = p_2/p_1$ | — | 1,73 | 1,61 | 1,19 | 1,45 | 1,62 |

Б. Теоретические значения, определенные разными методами

| λ, Å | Методом гармонического приближения | | | Методом возмущения | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | [10] | [11] | [12*] | [13] | [13**] | [14**] |
| 3883 | — | 1,000 | 1,000 | 0,910 | 0,910 | 0,916 |
| 3871 | — | 0,822 | 0,826 | 0,810 | 0,770 | 0,771 |
| $q = p_2/p_1$ | — | 0,822 | 0,826 | 0,890 | 0,846 | 0,842 |
| 4216 | — | 0,095 | 0,094 | 0,030 | 0,090 | 0,082 |
| 4197 | — | 0,169 | 0,176 | 0,060 | 0,120 | 0,146 |
| $q = p_2/p_1$ | 2,00 | 1,78 | 1,87 | 2,00 | 1,33 | 1,78 |

| λ, Å | С помощью упрощенной функции Морзе | | | | С помощью функции Морзе | С учетом $R_e^2(r)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | [9] | [15] | [16] | [17**] | [15] | [18] |
| 3883 | 1,000 | 0,917 | 0,920 | 0,912 | 0,920 | 1,000 |
| 3871 | 0,848 | 0,785 | 0,788 | 0,753 | 0,787 | 0,880 |
| $q = p_2/p_1$ | 0,848 | 0,856 | 0,857 | 0,826 | 0,855 | 0,880 |
| 4216 | 0,088 | 0,073 | 0,075 | 0,073 | 0,074 | 0,058 |
| 4197 | 0,159 | 0,121 | 0,122 | 0,138 | 0,121 | 0,094 |
| $q = p_2/p_1$ | 1,81 | 1,66 | 1,63 | 1,88 | 1,64 | 1,62 |

* Результаты наших расчетов.
** С учетом $r_e$-сдвига волновых функций.

Таблица 2

**Молекулярные константы CN**

| Состояние | Источник | Константы | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\omega_e$ | $\omega_e x_e$ | $B_e$ | $r_e$ | α |
| $X^2\Sigma^+$ | [22] | 2069,39 | 13,95 | 1,9002 | — | 0,0173 |
| | [23] | 2068,79 | 13,176 | — | — | — |
| | [24] | 2068,705 | 13,144 | 1,8996 | 1,1718 | 0,01735 |
| | [25] | 2068,705 | 13,144 | 1,8991 | 1,1719 | 0,01735 |
| | [17] | 2068,61 | 13,144 | 1,8989 | 1,1720 | 0,01722 |
| $B^2\Sigma^+$ | [22] | 2164,13 | 20,25 | 1,9701 | 1,1506 | 0,0222 |
| | [24] | 2164,13 | 20,25 | 1,9701 | 1,1506 | 0,0215 |
| | [25] | 2164,13 | 20,25 | 1,9701 | 1,1506 | 0,0215 |
| | [17] | 2163,9 | 20,2 | 1,9735 | 1,1497 | 0,023 |

формулы для отношения интенсивностей голов полос CN 4216 и 4197 Å [4], мы построили пирометрическую кривую (рис. 1).

Этот метод позволяет измерить температуру газа в области 2000÷7000°K с точностью 2÷10% (если точность измерения интенсивности $\frac{2\Delta I}{I} = 4\%$). При этом систематическая ошибка за счет неточности определения вероятностей перехода равна соответственно 0,5÷2%.

Поскольку проведенный анализ точности вычисления вероятностей переходов $p\ (v', v'')$ и точности измерения температуры приложим и к другим молекулам, можно сделать вывод, что точность измерения температуры по полосатым спектрам этих молекул также определяется, в основном, точностью измерения интенсивности.

Аналогичным образом, используя значения вероятностей переходов из [15], можно получить пирометрическую формулу для полос 4382 и 4365 Å системы Свана $C_2$:

$$\frac{2067}{T} = 0{,}612 + \lg \frac{I_{4382}}{I_{4365}}. \tag{2}$$

В качестве другого примера рассмотрим возможность измерения температуры по полосам красной системы CuO. Вращательно-колебательный анализ этой системы выполнен в работах Маханти [26], Лежэна и Розена [27] и Гунча [28]. При помощи рекуррентных формул Маннебека мы произвели оценку вероятностей перехода на основании данных Розена и Маханти. Результаты оказались противоречащими экспериментально наблюдаемому распределению интенсивности в полосах CuO. Пользуясь данными Гунча, мы рассчитали вероятности переходов для полос 6147 и 6162 Å методом $\alpha$-усреднения потенциальной функции Морзе с учетом $r_e$-сдвига [21] и получили для этих полос пирометрическую формулу

$$-\frac{201}{T} = 0{,}107 + \lg \frac{I_{6162}}{I_{6147}}. \tag{3}$$

Ошибка измерения температуры по этой формуле при $\frac{2\Delta I}{I} = 4\%$ и $T = 4000°$ K составляет 35%. Это означает, что, в отличие от CN и $C_2$, молекула CuO не годится для измерения температуры.

Можно предложить следующий простой критерий пригодности той или иной молекулы для пирометрических целей:

$$T \lessgtr 3\omega_e' \cdot \Delta v, \tag{4}$$

где $\Delta v = |v_1 - v_2|$. При несоблюдении этого условия относительная ошибка измерения температуры превосходит ошибку измерения интенсивности более, чем вдвое. Например, для CuO при $T = 4000°$ K, $T/\omega_e' \Delta v = 14$.

Измерение температуры по молекулярным полосам невозможно, если интенсивность этих полос искажена реабсорбцией. В случае, если вращательная структура полос осталась неразрешенной, проверка отсутствия реабсорбции представляется затруднительной. На примере полос 4216 и 3883 Å CN мы рассмотрели способ определения концентрации молекул, начиная с которой при данных температуре и давлении реабсорбция начинает оказывать существенное влияние на интенсивность этих полос. Согласно [29] реабсорбция начинает сказываться, когда концентрация излучателей $N$ превышает некоторую предельную величину $N_{\text{пред}}$, определяемую из следующего соотношения:

$$\frac{C}{\sqrt{T}} l N_{\text{пред}} f \Phi\left(\frac{p}{T}\right) = 0{,}04. \tag{5}$$

Здесь $C$ — константа, характерная для данного излучателя, $l$ — толщина излучающего слоя, $\Phi(x)$ — монотонно убывающая функция, $f$ —

сила осциллятора, равная:

$$f = f_{эл} \frac{p(v', v'')}{\sum\limits_{v', v''} p(v', v'')} \frac{S_{J_1}}{\sum\limits_{J'} S_{J'}}, \qquad (6)$$

где $S_{J'} = J' + 1$ — сила вращательной линии.

По [24, 30],

$$f_{эл} = 0{,}026, \; f_{пик}(4216) = 1.25 \cdot 10^{-6} \text{ и } f_{пик}(3883) = 1{,}8 \cdot 10^{-5}. \qquad (7)$$

Результаты, полученные при помощи этой формулы, приведены в табл. 3.

Таблица 3

**$N_{пред}$ (радикалов/см³) для CN для двух полос и для двух давлений газа**

| T°, K | (0,0) | | (0,1) | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 атм | 20 атм | 1 атм | 20 атм |
| 2000 | $2{,}4 \cdot 10^{15}$ | $2{,}5 \cdot 10^{16}$ | $3{,}1 \cdot 10^{16}$ | $3{,}9 \cdot 10^{17}$ |
| 4000 | $2{,}6 \cdot 10^{15}$ | $1{,}7 \cdot 10^{16}$ | $3{,}5 \cdot 10^{16}$ | $2{,}2 \cdot 10^{17}$ |
| 6000 | $2{,}8 \cdot 10^{15}$ | $1{,}5 \cdot 10^{16}$ | $3{,}7 \cdot 10^{16}$ | $1{,}9 \cdot 10^{17}$ |

На рис. 2 приведены кривые зависимости концентрации CN от температуры для дугового газа. Кривая *1* построена по данным [31], кривая *2* построена нами тем же методом, но с использованием более точных потенциалов диссоциации [32] и с учетом образования дициана [33]. В обоих случаях предполагалось, что дуговой газ на 30% состоит из производных углерода [34]. Кривая *3* построена для газа, содержащего 10% производных углерода (слаботочная дуга и околодуговой газ сильноточной дуги).

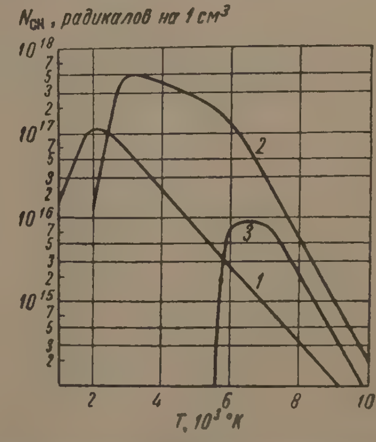



Рис. 2. Зависимость концентрации CN в дуговом газе от температуры: *1* — построена по данным [31]; *2* — по уточненным исходным данным; *3* — для околодугового газа

Полагая для слаботочной дуги $l = 0{,}3$ см и $T = 6000°$ K, находим из табл. 3, что $N_{пред}(0{,}0) = 0{,}9 \cdot 10^{16}$ и $N_{пред}(0{,}1) = 5 \cdot 10^{16}$ радикалов/см³. Наше теоретическое значение $N_{CN}$ лежит между $0{,}7 \cdot 10^{16}$ и $1{,}3 \cdot 10^{17}$ радикалов/см³ (см. рис. 2). Это означает, что в слаботочной дуге полосы CN не реабсорбированы. На рис. 3а приведена микрофотограмма спектра полос CN, полученного в отсутствие реабсорбции. На рис. 3б, приведена микрофотограмма спектра полос CN, искаженных реабсорбцией (разряд при повышенном давлении).

В заключение выражаем глубокую благодарность В. К. Прокофьеву за руководство настоящей работой.

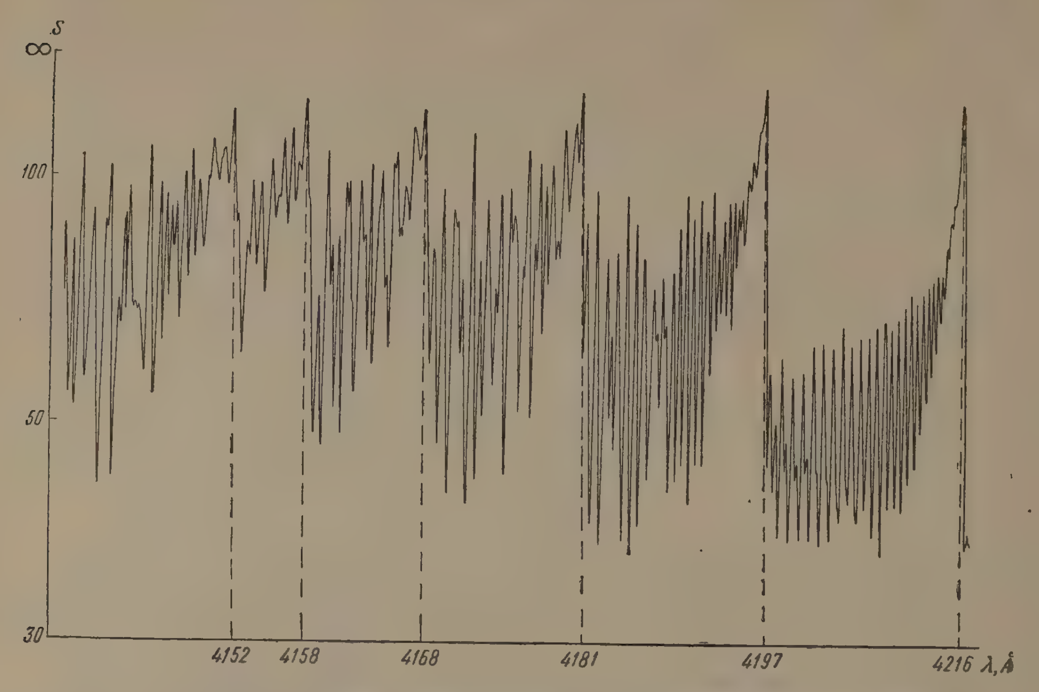



Рис. 3а. Микрофотограмма спектра полос CN, полученного при отсутствии реабсорбции

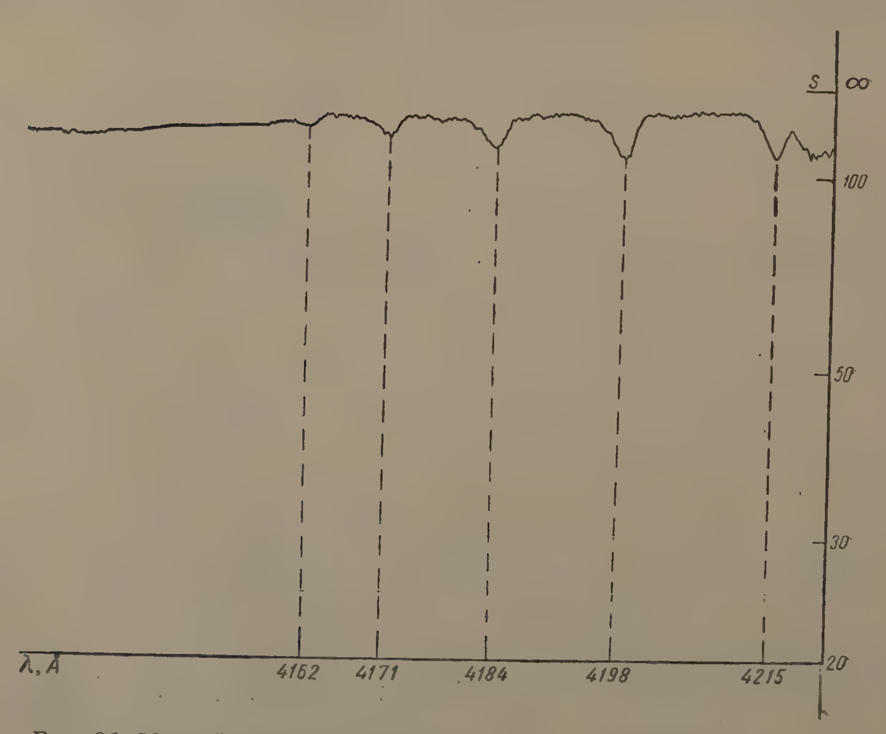



Рис. 3б. Микрофотограмма спектра полос CN при наличии сильной реабсорбции

### Цитированная литература

1. Brinkman H., Dissert.— Utrecht, 1937.
2. Smit-Miessen M., Spier J., Physica, 9, 193, 422 (1942).
3. Spier J. Smit J., Physica, 9, 597 (1942).
4. Smit J., Dissert.— Utrecht, 1950.
5. Somers P., Dissert.— Utrecht, 1954.
6. Gaydon A., Wolfhard H., Flames, Their Structure, Radiation and Temperature, 252, 1953.
7. Tawde N., Proc. Ind. Acad. Sci., **3**, 140 (1936).
8. Tawde N., Trivedi S., Proc. Phys. Soc. (London), **51**, 733 (1939).
9. Floyd A., King R., JOSA, **45**, 249 (1955).
10. Wurm K., Z. Astrophys., **5**, 260 (1930).
11. McKellar A. A. — Buscombe, Publs Damin. Astrophys. Observ. Victoria, *23*, 1946.
12. Manneback C., Physica, **17**, 1001 (1951).
13. Pillow M., Proc. Phys. Soc. A., **64**, 772 (1951).
14. Bates D., Monthly Notices, **112**, 614 (1952).
15. Jarmain W., Fraser P., Nicholls R., Astrophys. J., **119**, 286 (1954)
16. Fraser P., Proc. Phys. Soc. A, **67**, 939 (1954).
17. Douglas A., Routly P., Astrophys. J., Suppl. S., **9**, 295 (1955).
18. Nicholls R., Proc. Phys. Soc. A, **69**, 741 (1956).
19. Fraser P., Canad. J. Phys., **32**, 515 (1954).
20. Nichols R., Jarmain W., Proc. Phys. Soc. A, **69**, 253 (1956).
21. Fraser P., Jarmain W., Proc. Phys. Soc. A, **66**, 1145, 1153 (1953).
22. Jevons W., Proc. Roy Soc. A, **112**, 407 (1926).
23. Jenkins F., Roots K., Phys. Rev., **39**, 16 (1932).
24. Herzberg G., Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Diatomic Molecules, II ed., (New—York), 1950.
25. Constantes Selectionnees. Donness Spectroscopiques concernant les Molecules Diatomiques, (Paris), 1951.
26. Mahanti P., Nature, **125**, 819 (1930).
27. Lejenne J., Rosen B., Bull. Soc. Roy. Sci. Liege, **14**, 81 (1945).
28. Guntsch A., Nature, **157**, 662, 1946; Arkiv Mat., Astr., Fys., **33**, A, *2* (1945).
29. Соболев Н. Н., Тр. Физ. ин-та АН СССР, **7**, 161, (1956).
30. White J., J. Chem. Phys., **8**, 79 (1940).
31. Wienecke R., Z. Physik, **146**, 39 (1956).
32. Gaydon A., Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, II, ed., 1952.
33. Rutner E., McLain W., Scheller K., J. Chem. Phys., **24**, 173 (1956).
34. Maecker H., Z. Physik, **136**, 119 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Ю. М. КАГАН

# О ДВИЖЕНИИ ИОНОВ В ПЛАЗМЕ

Вопрос о движении ионов в плазме важен для разрешения ряда задач динамики газового разряда. Однако, в то время как существует ряд теоретических и экспериментальных работ по вопросу о распределении электронов в плазме по скоростям, данные относительно распределения ионов по скоростям отсутствуют. Попытки получить такие данные методом зондов оказались безуспешными.

Поэтому был разработан спектроскопический метод [1—5], заключающийся в изучении контуров линий ионов при наблюдении вдоль и поперек разрядной трубки и в изучении смещения линий ионов при наблюдении вдоль оси разряда. Если условия разряда таковы, что основной причиной расширения является эффект Допплера, а это имеет место в плазме разряда при пониженном давлении, то изучение смещения линий дает сведения о скорости дрейфа ионов, а изучение формы контура и полуширины линий — сведения о распределении энергии ионов и об их «температуре».

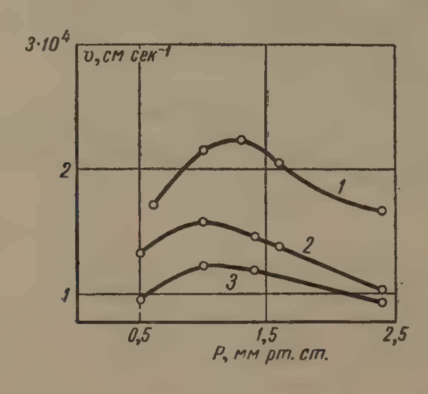



Рис. 1

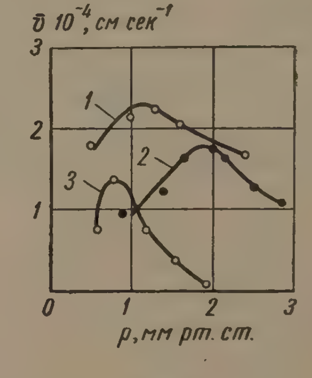



Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости переносного движения ионов вдоль оси разрядной трубки от давления и силы тока: *1* — $i = 400$ mA, *2* — $i = 300$ mA, *3* — $i = 200$ mA

Рис. 2. Зависимость скоростей переносного движения ионов от давления газа при силе тока 400 mA: *1* — Ar, *2* — Kr, *3* — Xe

Такие условия разряда были осуществлены в инертных газах при давлениях 0,1÷3 мм рт. ст. и плотностях тока вплоть до 50 А см$^{-2}$. Такие сравнительно большие плотности тока достигались тем, что центральная часть трубки делалась суженной. Линии ионов в этих условиях испускались с заметной интенсивностью. Были проведены систематические интерферометрические измерения контуров линий атомов и ионов в аргоне и измерения смещений в аргоне, неоне, криптоне и ксеноне. Ввиду малости величины смещений применялся специальный метод их измерений [2].

Зависимость скорости дрейфа ионов от давления представлена для различной силы разрядного тока в аргоне на рис. 1 и для силы тока 400 mA

в аргоне, криптоне и ксеноне на рис. 2. Обращает на себя внимание то, что скорость дрейфа ионов меняется с давлением не монотонно, с максимумом при некотором давлении.

Измерения формы контура показали, что контур линий — допплеровский, сдвинутый в направлении продольного поля, и что ионный газ можно при наблюдении вдоль оси трубки характеризовать «температурой» $T_p$, которая несколько превышает температуру атомов $T$ и, как и смещение, меняется с давлением немонотонно и имеет максимум при некотором давлении. Это видно из рис. 3. При измерении формы контура поперек трубки «температура» ионного газа $T^*$ значительно выше $T$ и возрастает монотонно с уменьшением давления (рис. 4).

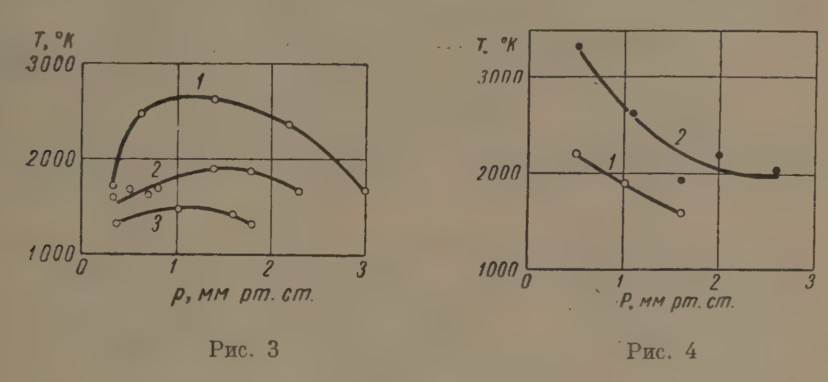



Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Зависимость «температуры» ионного газа $T_p$ от давления, снятая вдоль оси разрядной трубки, и силы тока: *1* — $i = 250$ mA, *2* — $i = 120$ mA, *3* — $i = 60$ mA

Рис. 4. Зависимость температуры атомов $T$ (кривая *1*) и «температуры» ионного газа $T^*$ (кривая *2*) от давления, снятая поперек разрядной трубки

В дальнейшем измерения в аргоне проводились в разрядной трубке, центральная часть которой была несколько уширена (до $\phi 4$ мм). Это позволило впаять зонды непосредственно в исследуемый разрядный промежуток и измерить, пользуясь ионными частями зондовых характеристик [6, 7], концентрацию электронов $N_e$ и температуру электронного газа $T_e$ [8]. Как видно из рис. 5, $N_e$ и $T_e$ меняются с величиной разрядного тока немонотонно. Это естественно объяснить разрежением газоразрядного промежутка при увеличении плотности разрядного тока — эффектом, который наблюдался рядом авторов.

Измерение относительных интенсивностей лини Ar II при изменении условий разряда в сочетании с зондовыми измерениями позволило выяснить, что процесс возбуждения ионов при столкновении с электроном в исследовавшихся условиях происходит в основном ступенчато. Только в случае ступенчатого образования возбужденных ионов и малой продолжительности жизни возбужденного состояния контур линий ионов будет определяться функцией распределения ионов по скоростям; сведения об этой функции могут быть получены из спектроскопических наблюдений.

Для истолкования полученных экспериментально закономерностей необходимо прежде всего принять определенную модель взаимодействия иона с атомом. Анализ экспериментального и теоретического материалов, посвященных вопросу о взаимодействии ионов с атомами собственного газа,— а этот случай является важнейшим для физики газового разряда,— показывает, что основным процессом взаимодействия является процесс резонансной перезарядки.

Рассмотрим простейший случай плоской задачи, соответствующий опытам по определению скорости дрейфа ионов в собственном газе во внешнем одно-

родном электрическом поле [9]. Кинетическое уравнение для данного случая имеет вид

$$\frac{eE}{MN}\cdot\frac{\partial f}{\partial v_z}=n(v)\int f(\underline{v}')|\underline{v}-\underline{v}'|\,q(|\underline{v}-\underline{v}'|)\,d\underline{v}'-f(\underline{v})\times\int n(\underline{v}')|\underline{v}-\underline{v}'|\,q(|\underline{v}-\underline{v}'|)\,d\underline{v}', \quad (1)$$

где $f(\underline{v})$ и $n(v)$—функции распределения ионов и атомов по скоростям, $N$— концентрация атомов, $E$ — напряженность поля, $q(|\underline{v}-\underline{v}'|)$ — эффективное сечение перезарядки, $e$ и $M$ — заряд и масса иона.

Принимая сечение перезарядки $q$ не зависящим от скорости, что приближенно соответствует данным эксперимента для малых энергий, можно найти решения уравнения (1). Для скорости дрейфа ионов в направлении поля $\bar{v}_z$ получаем:

а) для сильных полей

$$\bar{v}_z=\sqrt{\frac{2}{\pi}\cdot\frac{eE}{MqN}}, \quad (2)$$

б) для слабых полей

$$\bar{v}_z=0{,}5\,\frac{eE}{qN\sqrt{3kTM}}, \quad (3)$$

в) для произвольных полей приближенно

$$\bar{v}_z=\sqrt{\frac{2}{\pi}\cdot\frac{eE}{MqN}}\cdot F\left(\sqrt{\frac{3qNkT}{2eE}}\right), \quad (4)$$

где $F$ — известная функция.

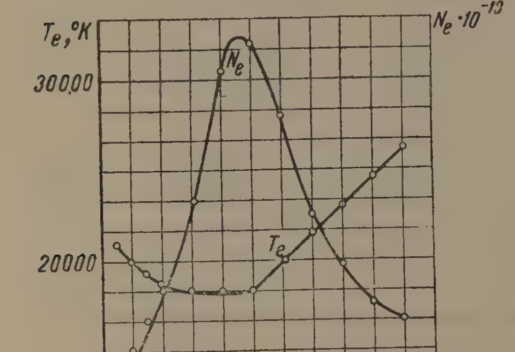



Рис. 5. Зависимость температуры электронного газа $T_e$ и концентрации электронов $N_e$ в аргоне от силы разрядного тока при давлении $p = 1{,}75$ мм рт. ст.

Эти зависимости согласуются с опытами по определению скорости дрейфа ионов в инертных газах [10,11]. Результаты расчетов скорости дрейфа в зависимости от величины $E/p_0$ приведены на рис. 6 и 7 сплошными кривыми.

Полученные результаты не применимы еще непосредственно к движению ионов в положительном столбе разряда. В последнем, кроме продольного поля, существуют также ионизация, поперечное поле, направленное к стенкам, и имеет место уход ионов на стенки. Последнее особенно существенно при низких давлениях, когда уход ионов на стенки может являться основным фактором, ограничивающим движение ионов вдоль оси трубки. Для достаточно низких давлений можно пренебречь соударениями ионов, и кинетическое уравнение для цилиндрической разрядной трубки тогда принимает вид [12]:

$$Lf\equiv\frac{eE_{\perp}(\rho)}{M}\left[\cos\varphi\,\frac{\partial f}{\partial v_\rho}-\frac{\sin\varphi}{v_\rho}\cdot\frac{\partial f}{\partial\varphi}\right]+v_\rho\left[\cos\varphi\,\frac{\partial f}{\partial\rho}-\frac{\sin\varphi}{\rho}\cdot\frac{\partial f}{\partial\varphi}\right]+\frac{eE}{M}\cdot\frac{\partial f}{\partial v_z}-zN_e n(v)=0 \quad (5)$$

при граничном условии $f=0$ при $\rho=R$ и $\cos\varphi<0$, где $v_z$— проекция скорости на ось трубки, $v_\rho$ — проекция скорости на плоскость, перпендикулярную к оси; $\varphi$ — угол между перпендикуляром к оси, проходящим через данную точку, и составляющей скорости, перпендикулярной к оси, $E_{\perp}(\rho)$ — напряженность поперечного поля, $z$ — число ионизаций на один электрон в 1 сек, $N_e$ — концентрация электронов.

Для скорости дрейфа ионов по оси получаем:

$$\bar{v}_z = 0{,}69 \frac{eE}{Mz}, \tag{6}$$

а для «температуры» ионов $T_p$ при наблюдении вдоль оси:

$$T_p = T + 0{,}82 \frac{e^2}{kM} \cdot \frac{E^2}{z^2}. \tag{7}$$

Формулы (5) и (6) приобретают простой физический смысл, если иметь в виду, что $1/z = \tau$,, где $\tau$ — среднее время пребывания иона в разряде.

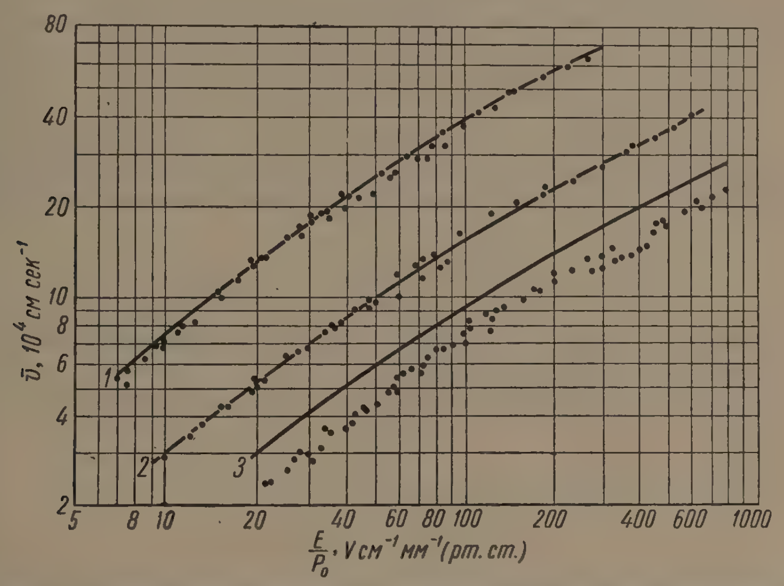



Рис. 6. Вычисленные (кривые) и измеренные (точки) скорости дрейфа ионов: *1* — гелия, *2* — неона и *3* — аргона, в собственном газе

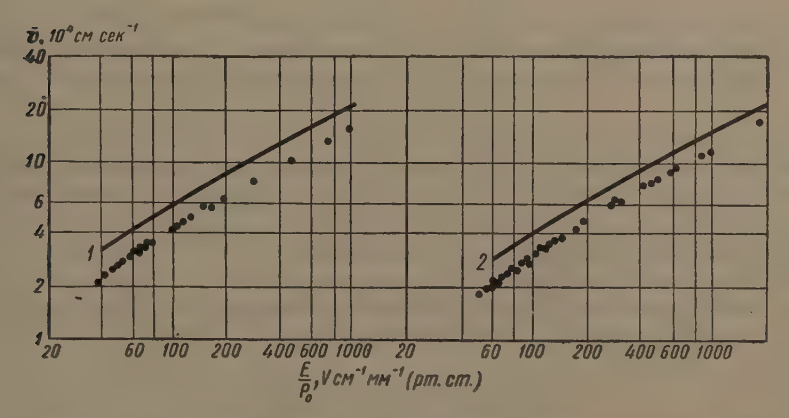



Рис. 7. Вычисленные (кривые) и измеренные (точки) скорости дрейфа ионов: *1*—криптона и *2* — ксенона, в собственном газе

Производя усреднение по поперечному сечению разрядной трубки и используя известный для низких давлений ход поперечного поля, получим для «поперечной температуры» ионов $T^*$ соотношение [13]:

$$T^* = 0{,}56\,T + 0{,}13\,T_e, \tag{8}$$

где $T_e$ — температура электронного газа. Как видно, для низких давле-

ний $T^*$ может значительно превышать $T$. Для объяснения результатов опыта надо распространить теорию на случай произвольных давлений, когда в правой части уравнения (5) стоит член $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}}$ [14]. Для приближенного решения кинетического уравнения в этом случае можно применить метод, заключающийся в том, что функция распределения ионов по скоростям пишется в виде:

$$f = \left(\frac{M}{2\pi k}\right)^{3/2} \frac{n_p}{\sqrt{T_p T_\psi T_z}} \exp\left[-\frac{M}{2kT_z}(v_z - \bar{v}_z)^2 - \right.$$

$$\left. - \frac{M}{2kT_\rho}(v_\rho - \bar{v}_\rho)^2 - \frac{M}{2kT_\psi} v_\psi^2\right], \qquad (9)$$

где $v_z$, $v_\rho$, $v_\psi$ — проекции скорости ионов на орты цилиндрической системы координат, $n_p$, $T_p$, $T_\psi$, $T_\rho$, $\bar{v}_z$, $\bar{v}_\rho$ — параметры, являющиеся функциями расстояния от оси и определяющиеся из интегральных условий вида:

$$\int \varphi(v_z, v_\rho; v_\psi) Lf d\underline{v} = \int \varphi(v_z, v_\rho, v_\psi) \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} d\underline{v}. \qquad (10)$$

Полагая $\varphi(v)$ равным 1, $v_z$, $v_\rho$, $v_\rho^2$, $v_z^2$, $v_\psi^2$, получаем шесть условий для определения шести параметров.

Для скорости дрейфа ионов вблизи оси получаем приближенно:

$$\bar{v}_z = \frac{\frac{eE}{M}}{1{,}4 \cdot z + \frac{16}{3\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{kT}{M}}}. \qquad (11)$$

Из формулы (4) видно, что при низких давлениях $\bar{v}_z$ может возрастать с давлением вследствие возрастания $E$ и некоторого убывания $z$ [15]. При высоких давлениях $\bar{v}_z$ должна спадать с давлением вследствие уменьшения длины свободного пробега $\lambda$. Таким образом, $\bar{v}_z$ меняется с давлением немонотонно, что и объясняет результаты интерферометрических измерений.

Для получения такого же общего выражения для $T_p$ необходимо произвести более точный расчет. Однако и без уточнения расчета можно показать, что «температура» ионов $T_p$, соответствующая их движению вдоль оси разряда, меняется с давлением немонотонно. В предельном случае низких давлений она возрастает согласно формуле (7). В предельном случае высоких давлений получаем, производя расчет для плоского случая (при больших давлениях такое приближение возможно, ибо влияние ухода ионов к стенкам становится ничтожно малым)

$$T_p = T\left(1 + \frac{3\pi}{256} \cdot \frac{e^2E^2}{k^2T^2} \lambda^2\right). \qquad (12)$$

Как видно, $T_p$ убывает с возрастанием давления. Таким образом $T_p$ должно иметь максимум при некотором давлении. Для нахождения положения этого максимума нужно провести тот более точный расчет, о котором говорилось выше.

Итак, теория качественно объясняет данные интерферометрических измерений. Количественное сравнение пока невозможно ввиду влияния разрежения газа в условиях, когда производились интерферометрические измерения и отсутствие данных относительно величины $z$ в этих условиях.

**Цитированная литература**


1. Фриш С. Э., Каган Ю. М., Ж. эксперим. и теор. физ., 12, 342 (1942).
2. Фриш С. Э., Каган Ю. М., Ж. эксперим. и теор. физ., 17, 577 (1947).
3. Фриш С. Э., Каган Ю. М., Ж. эксперим. и теор. физ., 18, 519 (1948).
4. Фриш С. Э., Каган Ю. М., Изв. АН СССР, Сер. физ., 12, 358 (1948).
5. Захарова В. М., Оптика и спектроскопия, 1, 636 (1956).
6. Каган Ю. М., Перель В. И., Докл. АН СССР, 91, 1321 (1953).
7. Каган Ю. М., Перель В. И., Рипатти П. О., Вестн. Ленингр. ун-та, 8, 129 (1955).
8. Захарова В. М., Каган Ю. М., Оптика и спектроскопия, 1, 627 (1956).
9. Каган Ю. М., Перель В. И., Докл. АН СССР, 98, 575 (1954).
10. Hornbeck J. A., Phys. Rev., 83, 374 (1951); Jbid., 84, 615 (1951).
11. Varney R. N., Phys. Rev., 88, 362 (1952); Jbid, 89, 708, (1953).
12. Каган Ю. М., Перель В. И., Оптика и спектроскопия, 2, 298 (1957).
13. Каган Ю. М., Перель В. И., Оптика и спектроскопия, 4, 3 (1958).
14. Каган Ю. М., Перель В. И., Оптика и спектроскопия, 4, 285 (1958).
15. Клярфельд Б. Н., Тр. ВЭИ, *41*, 165 (1941).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Н. Р. БАТАРЧУКОВА

# О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ В КАЧЕСТВЕ НОРМАЛЕЙ ДЛИН ВОЛН И ЭТАЛОНА ДЛИНЫ

Еще в 1829 г. Ж. Бабине была высказана мысль о возможности принятия в качестве неизменного и воспроизводимого эталона длины длину световой волны в вакууме. Однако до настоящего времени, несмотря на то, что световые волны нашли себе широкое применение при практических измерениях длины, вопрос о выборе нового эталона длины вместо платино-иридиевого метра остается открытым. При интерференционных измерениях длины воспроизводимым и неизменным эталоном является длина волны красной линии естественного кадмия. Проведенные за последние 50 лет исследования показали, что при переходе на новое определение единицы длины длина световой волны не только должна быть воспроизводимой и неизменной, как длина волны красной линии естественного кадмия, но она должна носить характер естественной константы. Вот почему в 1953 г. на заседаниях Консультативного комитета по определению метра [1], учрежденного Международным комитетом по мерам и весам в 1952 г., было принято, что «когда придет время, метр должен быть определен длиной волны светового излучения, распространяющегося в пустоте при состоянии относительного покоя как наблюдателя, так и излучателя. Это излучение должно быть определено двумя спектральными термами атома, спектр которого не имеет сверхтонкой структуры. Спектральные термы не должны подвергаться внешним возмущающим воздействиям».

Такое определение будущего эталона длины действительно придает ему характер естественной константы. Но, с другой стороны, трудно себе представить, чтобы излучающий атом полностью не подвергался никаким возмущающим воздействиям. На основании теоретических соображений можно сказать, что излучение по возможности приближается к естественному, если возбуждать газ при низких давлениях, выбрав предварительно спектральную линию, принадлежащую к переходам, которые включают термы не с очень большими значениями главного квантового числа. Необходимо также уменьшить по возможности и симметричные расширения линии для того, чтобы обеспечить наивысшую достижимую точность определения длины волны. Следует подчеркнуть, что физики и метрологи, которые должны разрешить вопрос о выборе нового эталона длины, руководствовались не только этими теоретическими соображениями, но главным образом стремились к получению линий без сверхтонкой структуры, поставив перед собой задачу исследовать экспериментально все линии без сверхтонкой структуры. В первую очередь были изучены спектральные линии четных изотопов ртути, криптона и кадмия.

Зеленая линия $Hg^{198}$, желтовато-зеленая линия $Kr^{87}$ и красная $Cd^{114}$ были предложены для замены красной линии естественного кадмия еще в 1953 г. Однако тогда Консультативный комитет по определению метра нашел, что предложения всех этих трех спектральных линий недостаточно документированы, и выбор нового эталона длин волн (первичной нормали) был отложен до проведения окончательных сравнительных исследований всех одноизотопных излучений. Поэтому в период с 1953—1957 гг. работы, имеющие своей целью выбор новой спектральной линии, были направлены,

с одной стороны, на подробное изучение уже предложенных излучений и совершенствование источников света, а с другой, на исследование излучений других четно-четных элементов. Кроме четных изотопов ртути, криптона и кадмия, четно-четными элементами являются также изотопы ксенона, тория и свинца. Изучение четных изотопов ксенона и тория было произведено в последние годы в Западной Германии [2].

Целью настоящей работы было исследование видимой области спектра $Pb^{206}$ для установления возможности выбора в его излучении нового эталона длины и длин волн.

Источником света при этом исследовании служила безэлектродная трубка из плавленого кварца, заполненная 3—4 мг $Pb^{206}$ и чистым аргоном при давлении 1—2 мм рт. ст.

Возбуждение спектра свинца осуществлялось при помощи *LC*-генератора с частотой 180—200 MHz.

В видимой области спектра свинца в безэлектродном разряде можно было наблюдать большое число достаточно ярких линий при условии, что источник света нагрет до 480—500°. Исследование излучения заключалось в визуальном наблюдении видимости интерференционной картины в линиях $Pb^{206}$ при различных разностях хода в интерферометре.

Основное внимание было обращено на зеленую линию $Pb^{206}$ $\lambda = 5005$ Å, длина волны которой была сравнена с длиной волны красной линии $Cd^{114}$. В качестве приборов высокой разрешающей силы были использованы два эталона Фабри — Перо (трубчатый из плавленого кварца с расстоянием между зеркалами, равным 100 мм, и обычный эталон с толщиной промежуточного кольца в 16,5 мм). Были получены интерференционные спектрограммы при двух разностях хода 33 и 200 мм. Измерение диаметров интерференционных колец было произведено на фотоэлектрическом компараторе [3]. По методу совпадения дробных частей порядков интерференции получено уточненное значение длины волны зеленой линии $Pb^{206}$ — $\lambda =$ $= 5005{,}4301$ Å с точностью $2 \cdot 10^{-4}$ Å.

В результате произведенного исследования можно сказать, что в условиях безэлектродного разряда при подогреве источника до 450—500° спектральные линии $Pb^{206}$ по ширине и воспроизводимости длины волны несколько уступают красной линии $Cd^{114}$ и линиям изотопов $Kr^{86}$ и $Hg^{198}$. Однако этот вывод следует считать предварительным. Можно воспользоваться не чистым свинцом, а его йодистым соединением. Возбуждение спектра свинца в таком соединении происходит при температуре источника, почти в 2,5 раза более низкой, чем это имеет место для чистого свинца. Это, очевидно, позволит значительно сузить его линии. Кроме того, свинец, который имелся в распоряжении при наших исследованиях, имел недостаточно высокий процент обогащения изотопом 206 (80%), тогда как в настоящее время (в результате распада полония) уже можно получить образцы $Pb^{206}$ со 100% его содержанием. Поэтому представляет интерес в дальнейшем продолжить исследование чистого изотопа ($Pb^{206}$) в более усовершенствованном источнике света. Если линии изотопа свинца не пригодны для нового эталона длины, то они несомненно могут быть использованы при практических интерференционных измерениях длины в качестве вспомогательных и в спектроскопии как вторичные нормали. В связи с принятием новой первичной нормали длин волн будут пересматриваться и вторичные нормали, причем следует обратить внимание и на линии спектров $Pb^{206}$.

В сентябре 1957 г. на очередной сессии Консультативного комитета по определению метра, к которой была представлена и настоящая работа в качестве материала по изучению излучения одноизотопных источников света, после весьма подробного рассмотрения результатов всех исследований, проведенных в период 1953 —1957 гг. в различных национальных метрологических лабораториях и Международном бюро, был сделан выбор новой первичной нормали. Окончательное утверждение первичной, а также и вторичных нормалей должно состояться в августе 1958 г. в комиссии

№ 14 Генеральной астрономической международной ассамблеи в Москве. Решение Консультативного комитета является лишь подготовительный рекомендацией для Генеральной ассамблеи.

Консультативный комитет по определению метра рекомендует «определить метр посредством излучения, соответствующего переходу между уровнями 2 $p_{10}$ и $5d_5$ атома $Kr^{86}$, и считать равным 1 650 763, 73 длин волн этого излучения в вакууме». Это решение было принято единогласно, несмотря на то, что были предложены и другие излучения, не уступающие, может быть, по своим метрологическим качествам принятой оранжевой линии $Kr^{86}$.

Исследования точности воспроизведения метра при помощи платино-иридиевой линейки показали, что штриховой метр больше уже не может удовлетворить требованиям современной метрологии и принятие нового определения метра через длину волны является крайне необходимым для обеспечения дальнейшего прогресса в области измерения длин. Поэтому решение вопроса, какое именно излучение определит метр, не должно было более тормозить принципиального перехода на новое определение единицы длины. Совершенно ясно, что дальнейшие исследования монохроматических источников света выдвинут другие, более лучшие излучения, и тогда выбранная в настоящее время линия может быть легко заменена.

**Цитированная литература**

1. Tirage a part Proc. Verb. C. I. Pds et Mes., XXIV.— M. (1953).
2. Engelhard E., Proc. Verb. C. I. Pds et Mes. (1957).
3. Карташев А. И., Тр. ВНИИМ, вып. 26 (86), 30 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. М. ШУХТИН и В. С. ЕГОРОВ

# НАБЛЮДЕНИЯ АНОМАЛЬНОЙ ДИСПЕРСИИ ПРИ КРАТКОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

Использование метода крюков Д. С. Рождественского связано с получением спектрограмм, даваемых малосветосильной интерферометрической системой. Обычные применяемые длительности экспозиций (от нескольких минут до нескольких секунд) позволяют получить спектрограммы высокого качества и удовлетворяют экспериментатора, использующего этот метод для определения атомных констант (чисел $f$) или для исследования таких явлений, как протекание постоянного электрического тока в газах. Но этим методом, естественно, нельзя пользоваться при изучении процессов, вызывающих быстрое изменение картины интерференции, в частности, процессов взрывного характера с длительностью порядка микросекунд и всякого рода быстропротекающих переходных процессов. Мы поставили своей задачей приспособление метода крюков для изучения таких процессов. Для использования метода крюков наблюдаемая картина за время регистрации должна оставаться неизменной. Поэтому время экспозиции должно составлять лишь некоторую долю времени протекания процесса и по сравнению с обычным должно быть уменьшено на несколько порядков.

Это можно было сделать путем увеличения чувствительности приемника излучения, повышения яркости источника излучения сплошного спектра и повышения светосилы системы. Для уменьшения времени экспозиции мы применили импульсный источник излучения большой мощности и попытались получить спектрограмму за единичную кратковременную вспышку, синхронизованную с изучаемым процессом. Аналогичный прием был успешно использован ранее в работах других авторов [1].

Хотя примененная нами оптическая система была менее светосильна, чем системы, применявшиеся в работах [1], тем не менее нам удалось создать установку, позволявшую получать спектрограмму за одну вспышку длительностью 20÷30 мксек, синхронизированную с изучаемым процессом. Установка описана нами ранее [2]. Здесь мы приведем результаты некоторых из проведенных с ее помощью наблюдений. Эти результаты не представляют собой завершенного исследования, и их скорее следует рассматривать как иллюстрацию возможностей метода. При первых наблюдениях в один из световых пучков интерферометра вводилась разрядная трубка, схематически показанная на рис. 1. Она заполнялась газом (неоном или водородом), а в средней части при помощи печи создавалось облако паров натрия. Пары постепенно диффундировали и образовывали металлическое зеркало на стенках вблизи печи. Через трубку пропускался разрядный ток в виде импульса примерно прямоугольной формы с плоской частью длительностью ~250 мксек, синхронизованного со вспышкой источника излучения сплошного спектра. Амплитудное значение силы тока составляло ~800 А. Фотографировались крюки около линий желтого дублета натрия до включения разряда (рис. 2, *а*) во время протекания тока, соответствующего плоской части импульса (рис. 2, *б*), и через несколько сот микросекунд после импульса (рис. 2, *в*). Из рисунка видно, что при прохождении тока аномальная дисперсия исчезает совершенно,

5*

а после прохождения тока ее величина во много раз превосходит дисперсию, наблюдавшуюся до прохождения импульса. Столь сильное возрастание дисперсии, очевидно, происходит за счет срыва атомов Na с поверхности зеркала при нагревании ее излучением или при бомбардировке частицами. Исчезновение дисперсии при протекании тока может быть обусловлено

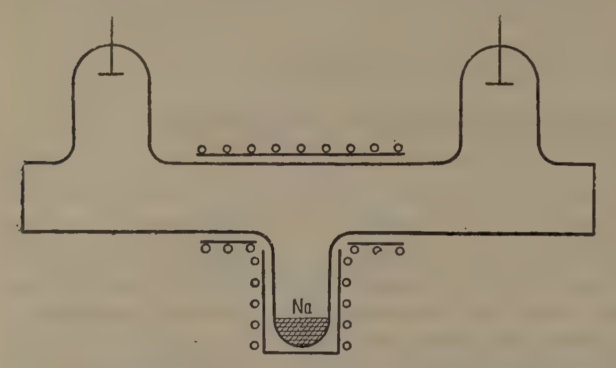



Рис. 1. Схема разрядной трубки для исследования кратковременных процессов методом крюков

переходом атомов в более высокие энергетические состояния, выносом вещества из зоны наблюдения, влиянием отрицательной дисперсии. Величина отрицательной дисперсии зависит от концентрации атомов на верхнем уровне соответствующего перехода. Наблюдения показали отсутствие дисперсии вблизи линий побочных серий, что, по-видимому, указывает на малые значения как концентрации атомов в первом возбужденном состоянии, так и величины члена отрицательной дисперсии. Протекание тока может изменить скорость и характер движения частиц и повести к переносу вещества. Перенос вещества в продольном направлении в нашем случае не может сказаться на величине дисперсии. Перенос к стенке уменьшит дисперсию. Переход атомов в возбужденные состояния также поведет к уменьшению дисперсии. Таким образом, исчезновение дисперсии под влия-

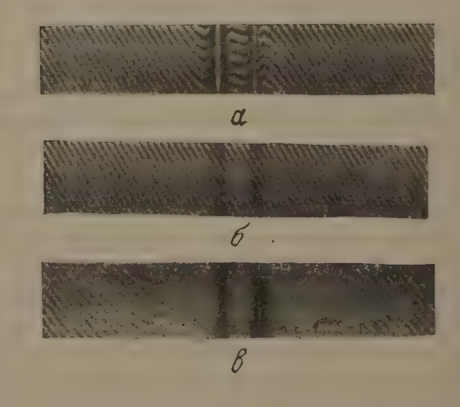



Рис. 2. Интерференционная картина вблизи желтого дублета натрия: *а* — до включения разряда, *б* — во время протекания тока, соответствующего плоской части импульса, *в* — через несколько сот микросекунд после импульса

нием импульса тока может быть обусловлено возбуждением и ионизацией атомов и уменьшением плотности пара в зоне наблюдения. Определив роль каждой из этих причин в уменьшении дисперсии, можно было бы установить степень возбуждения и истинную плотность вещества в разрядном промежутке. Дальнейшими наблюдениями мы и пытались выяснить в основном эти вопросы.

Атом натрия обладает низким потенциалом ионизации, а линии ионов лежат в далекой ультрафиолетовой области, и наблюдение дисперсии около них невозможно. Нам казалось целесообразным проследить за изменением дисперсии вещества с более высоким потенциалом ионизации. Кроме того, было желательно подобрать такие вещества, для которых по дисперсии можно одновременно определять концентрации атомов в состояниях возбуждения и ионизации.

Аналогичная показанной на рис. 1 трубка, не содержащая Na, наполнялась Ne при давлении 0,5÷1,5 мм рт. ст. и вводилась в интерферометр. Дисперсия наблюдалась около серии линий в красно-желтой области спектра, нижними, уровнями которых являлись уровни, соответствующие электронной конфигурации 2 $p^5$ 3$s$.

Наблюдения показали следующее. Малая дисперсия возникает сразу после переднего фронта импульса и медленно возрастает по мере продвижения к заднему фронту. После обрыва тока дисперсия резко увеличивается, а затем постепенно спадает до нуля за время 800÷1000 μсек. Такой ход дисперсии согласуется с данными для концентрации возбужденных атомов, полученными другими авторами методом поглощения [3]. Истолковать эти результаты проще всего можно так.

При прохождении импульса газ сильно возбуждается и ионизуется и атомы переходят в высокие энергетические состояния. В первом возбужденном состоянии концентрация атомов мала, и она несколько меняется на плоской части импульса. Плоской части импульса в этом смысле соответствует неустановившееся состояние разряда. После прекращения тока атомы переходят каскадно сверху вниз, попадая на промежуточные уровни, соответствующие конфигурации 2$p^5$ 3$s$, что и создает здесь высокие концентрации. Однако результаты наблюдения дисперсии в парах магния и ртути труднее укладываются в рамки таких представлений.

Наблюдения дисперсии в парах магния и ртути проводились аналогично только что описанным наблюдениям. Дисперсия наблюдалась около резонансных линий, нижние уровни которых соответствовали возбужденным состояниям атомов и, кроме того, около резонансных линий иона магния. Дисперсия около резонансных линий атомов резко уменьшалась или вовсе исчезала сразу же после включения тока или на некотором расстоянии от переднего фронта. Дисперсия около линий, соответствующих возбужденным состояниям атома ртути, не появлялась ни в момент прохождения импульса, ни после его обрыва. Дисперсия около резонансных линий иона магния появлялась при протекании тока, но никогда не была значительной.

Таким образом при прохождении импульса тока через пары ртути и магния концентрация нормальных атомов резко уменьшается, концентрация возбужденных атомов ничтожно мала, мала также и концентрация ионов MgII. После прохождения импульса концентрация нормальных атомов постепенно восстанавливается, при этом сколько-нибудь заметных концентраций возбужденных атомов не возникает.

Таким образом поведение паров магния и ртути отличается от поведения Ne и допускает предположение о значительном выносе вещества из зоны наблюдения при прохождении импульса. Возможно, конечно, и иное объяснение. Можно допустить, что при прохождении импульса атомы ионизуются более чем однократно, а затем возвращаются в нормальное состояние, минуя первое возбужденное состояние.

Вопрос о том, какое из этих предположений соответствует действительности, требует дальнейших исследований.

Авторы выражают глубокую благодарность С. Э. Фришу за помощь в постановке настоящей работы.

Физический институт
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

**Цитированная литература**

1. Долгов Г. Г., Мандельштам С. Л., Ж. эксперим. и теор. физ., 24, 6, 691; Norrisch R. W., Porter G., Nature, 164, 658 (1948); Herzberg G., Ramsay D. A., J. Chem. Phys., 20, 347 (1952).
2. Шухтин А. М., Егоров В. С., Оптика и спектроскопия, 2, 543 (1957).
3. Biondi, Phys. Rev., 82, 740, 1953; Blevis B. C., Anderson, J. M., Mc Kay R. W., Canad. J. Phys., 35, 8, 941 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

В. И. КОГАН

# К ТЕОРИИ УШИРЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ В ПЛАЗМЕ

1. В настоящем сообщении кратко излагаются некоторые результаты теории уширения спектральных линий вследствие штарк-эффекта, учитывающей возмущение атома электрическим полем, создаваемым совокупностью большого числа движущихся заряженных частиц. Только в такой схеме можно строго рассмотреть соотношение статистического и ударного методов расчета уширения, которое до сих пор исследовалось (для штарк-эффекта) лишь в предположении последовательных столкновений атома с отдельными возмущающими частицами [1—4]. Эта «бинарная» модель тем менее адекватна рассматриваемому явлению, чем больше радиус сил взаимодействия атома и частиц; это не учитывалось ни в ударной теории, ни в ее обобщениях. Между тем, для линейного штарк-эффекта (самого дальнодействующего из механизмов уширения) ударная теория дает расходящиеся значения ширины и, особенно, сдвига штарковской компоненты линии [1; 2], что, на наш взгляд, прямо указывает на неприменимость бинарной схемы к этому случаю*.

2. В предлагаемой нами теории принимается, что: а) не только ионы, но и электроны могут быть описаны классически, б) положения заряженных частиц взаимно не коррелированы, т. е. их распределение в пространстве является случайным при данной средней плотности, а движение — прямолинейным, в) возмущающее поле однородно на протяжении атома, г) воздействие поля на атом является адиабатическим. При этих допущениях производится фурье-разложение цуга волн, излучаемого возмущаемым эквивалентным осциллятором, что и дает форму любой штарковской компоненты в классически-адиабатическом приближении.

Введем обозначения: $\omega_0$ — невозмущенная частота линии, $\omega$ — наблюдаемая частота, $\varkappa(t)$ — мгновенный сдвиг частоты эквивалентного осциллятора, $\mathbf{E}\ (t)$ — поле, создаваемое ионами и электронами в центре атома, $T$ — температура плазмы, $N$ — плотность ионов и электронов (при всех предельных переходах подразумевается $N = \mathrm{const}$);

$$v_{0\mathrm{i}} \equiv (2kT/m_\mathrm{i})^{1/2},\ \ v_{0\mathrm{e}} \equiv (2kT/m_\mathrm{e})^{1/2},$$

$\alpha$ и $\beta$ — постоянные линейного и квадратичного штарк-эффекта, определенные равенствами:

$$\varkappa_{\text{лин}} = \alpha e^{-1}\,|\mathbf{E}\,|,\ \ \varkappa_{\text{кв}} = \beta e^{-2} E^2.$$

Получающиеся общие выражения для распределения интенсивности $I(\omega)$ некоторой штарковской компоненты имеют крайне сложный вид (см. [5]). Приведем результаты упрощения их в наиболее интересных областях величин; начнем с линейного штарк-эффекта.

3. При учете только ионов получаем для достаточно больших значений безразмерного параметра $h_\mathrm{i} = N\,(\alpha\,/\,v_{0\mathrm{i}})^3$ или $(\omega - \omega_0)$:

$$I_{h\,\mathrm{i}}(\omega) = (\Delta\omega_0)^{-1}\,\{H\,[(\omega - \omega_0)\,/\,\Delta\omega_0] + h_\mathrm{i}^{-2/3}\,S\,[(\omega - \omega_0)\,/\,\Delta\omega_0]\},\qquad (1)$$

* Игнорирование же расходящегося сдвига на том основании, что линия в целом симметрична [1], недопустимо, так как именно сдвигами компонент определяется ее эффективная ширина.

где $\Delta\omega_0 = 2{,}60\,\alpha N^{2/3}$, $H$ — функция Хольцмарка [1;6], а функция $S$ (аналитический вид ее см. в [5]) характеризуется следующей таблицей.

| $x$ | $S(x)\cdot 10^2$ | $x$ | $S(x)\cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0,0 | —3,66 | 2,0 | 134 |
| 0,1 | —3,45 | 2,4 | 80,8 |
| 0,2 | —3,29 | 2,8 | 37,9 |
| 0,4 | —2,66 | 3,2 | 13,0 |
| 0,6 | —1,67 | 3,4 | 5,86 |
| 0,8 | —0,589 | 3,8 | — 1,60 |
| 1,0 | +0,376 | 4,2 | — 3,95 |
| 1,2 | 1,09 | 4,6 | — 4,23 |
| 1,4 | 1,50 | 5,0 | — 3,71 |
| 1,6 | 1,64 | $\to\infty$ | $-447x^{-7/2}$ |

«Обобщенное» статистическое приближение (1) дополняет обычное поправкой на тепловое движение ионов. В случае $h_i \gg 1$ * теория Хольцмарка справедлива при $\omega - \omega_0 \gg N^{1/3} v_{0i}$, т. е. почти на всем контуре компоненты (вычисление $I(\omega)$ в области $\omega - \omega_0 \leqslant N^{1/3} v_{0i}$ еще не окончено). В случае же $h_i \ll 1$ поправка мала только на далеком крыле, где (1) принимает вид:

$$I(\omega) = 2\pi N \alpha^{3/2} (\omega - \omega_0)^{-5/2} \times \times [1 - (5/64)\, v_{0i}^2 \alpha^{-1} (\omega - \omega_0)^{-1}], \quad (2)$$

так что теория Хольцмарка справедлива при $\omega - \omega_0 \gg v_{0i}^2 \alpha^{-1}$.

4. Для малых значений $h_i$ («квазибинарный» случай) получаем:

$$I_{h_i}(\omega) = \alpha v_{0i}^{-2} F_{hi} [(\omega - \omega_0 - \lambda_1 \Delta\omega_0)\, \alpha v_{0i}^{-2}], \quad (3)$$

где $\lambda_1 = 3{,}41$ — первый момент распределения Хольцмарка, а $F_{h_i}(x)$ — функция, аналитический вид которой приведен в [5]. При $(\omega - \omega_0 - \lambda_1 \Delta\omega_0) \gg v_{0i}^2 \alpha^{-1}$ (3) принимает вид (2); следовательно, квазибинарное и обобщенное статистическое приближения не вполне альтернативны. При $|\omega - \omega_0 - \lambda_1 \Delta\omega_0| \ll v_{0i}^2 \alpha^{-1}$ (преобладающая, «квазиударная» часть компоненты) имеем:

$$F_{h_i}(x) \approx \pi^{-1} \int_0^\infty \cos [(x + \pi^{7/2} h_i)\, y] \exp [-2\pi^{5/2} h_i y \ln (0{,}520 y)]\, dy \quad (4)$$

и соответствующее $I_{h_i}(\omega)$ по (3). Сдвиг максимума кривой (3), (4) равен $\omega - \omega_0 \approx \lambda_1 \Delta\omega_0$, а ширина его $\sim N\alpha^2 v_{0i}^{-1} \ll \Delta\omega_0$. При $v_{0i} \to \infty$ имеем $I_{h_i}(\omega) \to \delta(\omega - \omega_0 - \lambda_1 \Delta\omega_0)$, т. е. статический сдвиг компоненты, отвечающий усредненному по хольцмарковскому распределению полю $\bar{E} = \lambda_1 \cdot 2{,}60\, eN^{2/3}$.

Итак, при $h_i \ll 1$ действие совокупности движущихся ионов сводится (в рамках адиабатической модели) в основном к «статическому» штарковскому расщеплению линий средним полем, сопровождаемому ударным уширением отдельных компонент. Главный эффект — расщепление — можно получить и непосредственно: точно — если обобщить приведенное в [1,2] правило вычисления сдвига, а по порядку величины — если вместо произвольного отбрасывания расходящегося сдвига компоненты в ударной теории [1,2] обрезать соответствующий интеграл на расстояниях $\sim N^{-1/3}$ (учет взаимной компенсации влияния более далеких пролетов). Основной качественный результат состоит в том, что эффективная ширина линии в целом при $h_i \ll 1$ определяется той же зависимостью, что и при $h_i \gg 1$ : $\delta\omega \sim \bar{\alpha} N^{2/3}$ ($\bar{\alpha}$ — некоторая эффективная штарковская постоянная линии) — вопреки существующей ударной теории, согласно которой $\delta\omega \sim N (\bar{\alpha})^2 v_{0i}^{-1}$.

5. Результат п. 4 указывает на необоснованность обычного, вытекающего из ударной теории, утверждения о малости уширяющего влияния

---

* Численный критерий см. в п. 7.

электронов по сравнению с ионами при линейном штарк-эффекте. Поэтому нужно учесть одновременное действие ионов и электронов. При $h_i \gg \gg h_e \gg 1$ или $h_e \ll h_i \ll 1$ ($h_e \equiv N(\alpha / v_{0e})^3$) $I(\omega)$ получается заменой $N$ на $2N$ в результатах пп. 3 и 4. Наиболее интересен случай $h_i \gg 1$, $h_e \ll 1$. Ввиду грубости нашей схемы в применении к электронам, можно ограничиться предельным случаем $v_{0i} = 0$, $v_{0e} = \infty$. Результат этого расчета приведен в [5]. Получающаяся форма компоненты является, грубо говоря, суперпозицией двух сравнимых по величине эффектов — «электронного» сдвига и «ионного» уширения.

**6.** Для квадратичного штарк-эффекта можно ограничиться учетом возмущающих частиц одного сорта. В пределе $v_0 \to 0$ получается соответствующая формула Хольцмарка. В практически же наиболее интересном «бинарном» случае $g \equiv N\beta / v_0 \ll 1$ форма линии (см. [5]) совпадает с той, которая получается при формальном применении к рассматриваемому случаю ($\varkappa_j = \beta r_j^{-4}$) теории Ленца — Андерсона [7,3], основанной на «скалярном» сложении возмущений от отдельных частиц: $\varkappa = \varkappa_1 + \varkappa_2 + \ldots + \varkappa_j + \ldots$ Это естественно, ибо при $g \ll 1$ среднее число возмущающих частиц внутри вейскопфовского радиуса мало, так что характер сложения возмущений не играет роли. Итак, «скалярная» теория [7, 3] (строго справедливая, чего не отмечают ее авторы, только для случая $\varkappa_j \backsim r_j^{-6}$ и не применимая к случаю $\varkappa_j \backsim r_j^{-2}$) для $\varkappa_j \backsim r_j^{-4}$ эквивалентна бинарному приближению излагаемой «векторной», т. е. основанной на сложении полей, теории. При $\omega - \omega_0 \gg v_0^{4/3}\beta^{-1/3}$ из бинарной формулы получается статистическая формула для крыла линий, а при $\omega - \omega_0 \ll v_0^{4/3}\beta^{-1/3}$ и далее «влево» (преобладающая часть линии) — формула ударного уширения. По поводу формы «отрицательного» (малоинтенсивного) крыла см. [3].

Анализ показывает, что даже при $g \ll 1$ бинарное приближение, а значит, и ударная теория, строго говоря, не справедливы вблизи максимума $I(\omega)$: для этой части линии играет роль одновременное действие многих частиц. Впрочем, практически это мало искажает результат ударной теории.

**7.** Обсудим кратко законность допущений, перечисленных в п. 2 (все оценки относятся к водороду, $n$ — главное квантовое число верхнего уровня; всюду $N$ выражено в см$^{-3}$, $T$ — в eV). Допущение «а» справедливо при $T \gg 13{,}5\, n^{-4}$ (см. [8]); допущение «б» справедливо, как следует из [9], при $T \gg 2 \cdot 10^{-5} N^{1/3}$; допущение «в» существенно лишь для квадратичного штарк-эффекта [2]; для линейного же эффекта наиболее серьезным ограничением изложенной теории является допущение «г». Анализ этого ограничения [5] приводит к выводу, что результаты п. 3 (и п. 4 для крыла линии) надежны количественно, результаты п. 4 для квазиударной области — качественно. Результат же, упомянутый в п. 5, имеет не более чем качественный смысл. Следует, однако, подчеркнуть, что в этом результате учтено одновременное действие многих «далеких» электронов (эффект $\backsim N^{2/3}$), тогда как существующие (в том числе и квантовые) теории ударного уширения (обзор их см. в [4]) носят чисто бинарный характер, т. е. учитывают влияние лишь ближайших электронов (эффект $\backsim N / v_{0e}$)*. Сказанное дает основание считать, что эти теории не описывают главного ($\backsim N^{2/3}$) эффекта электронного уширения.

Из пп. 3 и 4 можно получить как «частотные», так и интегральные критерии применимости статистического и квазиударного приближений.

Так, при $h_i > 0{,}004$ влияние ионов является, в основном, статистическим,

* Теория [10] также, по существу, эквивалентна бинарному приближению.

а при $h_i < 0{,}004$— квазиударным. Равенство $h_i = 0{,}004$ отвечает следующему:

$$T \approx 1 \cdot 10^{-11}(\bar{\alpha})^2 N^{2/3};$$

значения $\bar{\alpha}$ для бальмеровских линий см. в [1]. Ширина линии на ее полувысоте в хольцмарковском случае (без учета электронов) равна:

$$\delta\omega\,(\text{сек}^{-1}) \approx 15{,}6\,\bar{\alpha} N^{2/3};$$

в квазиударном случае:

$$\delta\omega \approx 17{,}7\bar{\alpha} N^{2/3};$$

с учетом электронов: $\delta\omega \approx 23\bar{\alpha} N^{2/3}$.

Приношу глубокую благодарность М. А. Леонтовичу за весьма ценные советы и обсуждение, Г. И. Бирюк — за проведение численных расчетов и В. С. Фурсову, И. И. Собельману, Д. А. Франк-Каменецкому, С. Ю. Лукьянову — за обсуждение результатов.

Московский инженерно-физический институт

**Цитированная литература**

1. Унзольд А., в сб. «Современные проблемы астрофизики и физики Солнца».— ИЛ, М., 1951.
2. Собельман И. И., Успехи физ. наук, 54, 551 (1954).
3. Ch'en S., Takeo M., Rev. Mod. Phys., 29, 20 (1957).
4. Breene R., Rev. Mod. Phys., 29, 94 (1957).
5. Коган В. И., Докл. АН СССР, 118 5,907 (1958).
6. Чандрасекар С., Стохастические проблемы в физике и астрономии.—ИЛ, М., 1947.
7. Lenz W., Z. Phys., 80, 423 (1933).
8. Margenau H., Kivel B., Phys. Rev., 98, 1822 (1955).
9. Ecker G., Z. Phys., 148, 593 (1957).
10. Собельман И. И. Оптика и спектроскопия, 1, 617 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Л. А. ВАЙНШТЕЙН, В. Г. КОЛОШНИКОВ, М. А. МАЗИНГ, С. Л. МАНДЕЛЬШТАМ и И. И. СОБЕЛЬМАН

# ОБ УШИРЕНИИ И СДВИГЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ В ВЫСОКОИОНИЗОВАННОЙ ПЛАЗМЕ

При исследовании уширения линий обычно ограничиваются изучением только ширины и формы линии. Однако это не дает полных сведений о характере возмущения атомов, ибо форма линии не зависит от закона взаимодействия, а для использования данных о ширине линий необходимо знание констант $C$ и концентрации возмущающих частиц, значения которых известны обычно недостаточно достоверно.

Представляется, однако, возможным получить значительно большую информацию о процессах, ведущих к уширению линий, если измерять одновременно ширину и сдвиг линий.

Основным воздействием, приводящим к уширению и сдвигу спектральных линий в высокоионизованной плазме, является взаимодействие с заряженными частицами.

Для линий с квадратичным штарк-эффектом ударная теория уширения спектральных линий дает следующие выражения для ширины и сдвига линий [1]:

$$\gamma = 11{,}4 C_4^{2/3} v^{1/3} N, \tag{1}$$

$$\Delta = 9{,}8 C_4^{2/3} v^{1/3} N, \tag{2}$$

где $C_4$ — константа квадратичного штарк-эффекта, $v$ — скорость, $N$ — плотность возмущающих частиц.

Как следует из (1) и (2), отношение ширины к сдвигу не зависит от $C_4$, $v$ и $N$ и равно $\gamma/\Delta = 1{,}16$. Для взаимодействия иного типа, например типа сил ван-дер-Ваальса, $\gamma/\Delta = 2{,}8$. Таким образом в рамках ударной теории соотношение ширины и сдвига характеризует тип взаимодействия.

Эти соотношения были использованы нами для определения относительной роли штарковского и ван-дер-ваальсовского уширений линий CaI в плазме дугового разряда [2].

В настоящей работе мы поставили своей задачей выяснить более подробно характер взаимодействия излучающих атомов с заряженными частицами и, в частности, проверить выполнимость соотношения (1) для линий с квадратичным эффектом Штарка.

Исследовался искровой разряд, где благодаря высокой степени ионизации и температуре можно считать, что уширение и сдвиг линий обусловлены взаимодействием с заряженными частицами — электронами и ионами.

В качестве объекта исследования были выбраны линии ArII, возбуждающиеся в канале искрового разряда; для многих линий Ar II имеются данные по штарк-эффекту [3].

Измерения ширины и сдвига производились фотографически. Точность измерения ширины составляла 10%, точность измерения сдвига $\sim 0{,}05 \div 0{,}1$ Å. Были измерены ширина и сдвиг более 20 линий Ar II с сильно отличающимися значениями $C_4$. Полученные результаты можно охарактеризовать средними цифрами, приведенными в таблице. Измеренные ли-

нии имеют симметричную форму; оценки показывают, что в наших условиях применима ударная теория. Приведенные в таблице данные по ширине и сдвигу оказываются, однако, в резком противоречии с выводами ударной теории. Действительно, при изменении $C_4$ на два порядка, что должно соответствовать изменению ширины $\gamma \sim C_4^{2/3} \approx 20$, ширина меняется лишь в 2—3 раза. Что касается величины $\gamma/\Delta$, то экспериментальные значения лежат в пределах 2÷10, вместо 1,16, требуемого теорией. Наконец, сдвиг, хотя и меняется быстрее ширины, однако медленнее, чем это следует из $\Delta \sim C_4^{2/3}$.

| $C_4$, см$^4$ сек$^{-1}$ | Число измеренных линий | $\gamma$, Å | $\Delta$, Å |
|---|---|---|---|
| $\leqslant 5\cdot10^{-15}$ | 18 | 0,5÷0,7 | $\leqslant$0,1 |
| $5\cdot10^{-14}$ | 5 | 1 ÷2 | ~0,3 |
| $5\cdot10^{-13}$ | 5 | 1,5÷2 | ~0,7 |

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные находятся в полном противоречии с теорией. По-видимому, это связано с тем, что исходное выражение для сдвига частоты атомного осциллятора $\Delta\omega = C_4/R^4$, где $R$ — расстояние до возмущающего электрона, для исследованных нами линий не применимо. Как известно, основную роль в уширении линий играют электроны, пролетающие на прицельном расстоянии:

$$R \leqslant \rho_4 = 1{,}16\left(\frac{\pi}{2}\cdot\frac{C_4}{v}\right)^{1/3},$$

где $\rho_4$ — так называемый радиус Вейскопфа, имеющий в нашем случае величину порядка нескольких ангстрем. При столь близких пролетах поле, создаваемое электроном, оказывается настолько сильным, что штарк-эффект перестает быть квадратичным, начинается переход его в линейный. Оценки показывают, что для исследованных линий это действительно имеет место ($\Delta\omega = C_4/\rho^4$ больше или равно расстоянию до ближайшего возмущающего терма).

Кроме того, время столкновения $\tau \approx \frac{\rho_4}{v}$ при $\rho_4 = 4 \div 10$ Å и $v \sim 10^8$ см·сек$^{-1}$ оказывается того же порядка, что и $1/\omega$, где $\omega$ — частота излучения. Считать поле медленно меняющимся, квазистатическим, как это делается в существующей теории, нет, очевидно, никаких оснований. Указанные факторы могут быть учтены количественно. Соответствующие расчеты в настоящее время проводятся.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

### Цитированная литература

1. Собельман И. И., Успехи физ. наук, 54, 551 (1954).
2. Мазинг М. А., Мандельштам С. Л., Оптика и спектроскопия, 2, 276 (1957).
3. Minnhagen L., Ark. Mat., Astr. Fys., 35A, *16* (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. А. ЛАБУДА, Е. Г. МАРТИНКОВ и И. Г. НЕКРАШЕВИЧ

# ОБ ИЗМЕРЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЛАКА СВЕТЯЩИХСЯ ПАРОВ ПРИ ИМПУЛЬСНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДАХ

Одним из применяемых в настоящее время методов измерения температуры светящихся газов и паров является метод Орнштейна, предполагающий наличие термодинамического равновесия. Для светящегося облака, возникающего при импульсном разряде (искра, взрыв проволочки) термодинамическое равновесие в целом отсутствует, поэтому безоговорочное применение метода Орнштейна в этих случаях не обосновано. Оно может быть оправдано лишь при соблюдении следующих условий:

1) объем участка облака разряда, а также время, в течение которого фиксируется спектр исследуемого излучения, должны быть достаточно малы, чтобы в пределах этого объема и времени экспозиции температура могла считаться постоянной;

2) предполагается, что в рассматриваемом объеме за время выбранной малой экспозиции устанавливается локальное состояние, близкое к равновесному.

Несоблюдение перечисленных условий приводило к тому, что для одного и того же разряда результаты измерения температуры оказывались различными в зависимости от выбранных пар линий [1]. Теоретический анализ этого явления дан Хульдтом [2].

Приблизиться к удовлетворению указанных выше условий можно, производя измерения температуры по спектру, развернутому во времени, небольшого выделенного участка светящегося облака.

В исследованиях, результаты которых приводятся ниже, рассматривается применимость метода Орнштейна для определения высоких температур в облаке светящихся паров при искровом разряде и электрическом взрыве металлических проволочек. Разряд через тонкую металлическую проволочку $d \leqslant 0{,}05$ мм как установлено, в процессе исследования, ничем существенно не отличается от конденсированного искрового разряда сквозь воздушный промежуток, кроме начальной стадии. Выгодным, однако, здесь является то, что можно произвольно варьировать и достаточно точно определять количество испарившегося вещества в разряде.

Параметры разрядного контура были: $U_0 = 1 \div 5$ kV, $C = 2 \div 22$ $\mu F$, $R_{доб} = 0 \div 2\ \Omega$, $L = 8 \div 65\ \mu$H.

Исследовались однократные импульсные разряды в воздухе при атмосферном давлении. Кроме апериодических импульсов, применялись также и прямоугольные.

Развертки спектра свечения получались при помощи вращающегося зеркала, синхронизованного с двухлучевым импульсным осциллографом для регистрации осциллограмм тока и напряжения. Описанная нами ранее [3] установка легко позволяла получать спектр свечения в видимой области с разрешением во времени до 1 мксек. Обработка спектрограмм производилась обычными методами фотографической фотометрии, с учетом непрерывного фона и чувствительности фотографического материала.

Остановимся на некоторых из полученных нами результатов.

В ходе исследования изменений во времени относительной интенсивности спектральных линий в различных участках области разряда найдено, что спектральные линии с разными значениями энергии верхнего уровня возбуждаются как в разных зонах, расположенных концентрически относительно оси разряда, так и в разные моменты времени.

Максимумы интенсивности спектральных линий в общем случае не совпадают как между собой, так и с максимумом тока. Чем выше энергия верхнего уровня спектральной линии, тем ближе к оси разряда расположен максимум ее интенсивности и тем раньше он наступает во времени. Сказанное выше подтверждается рис. 1 и рис. 2. На рис. 1 представлена

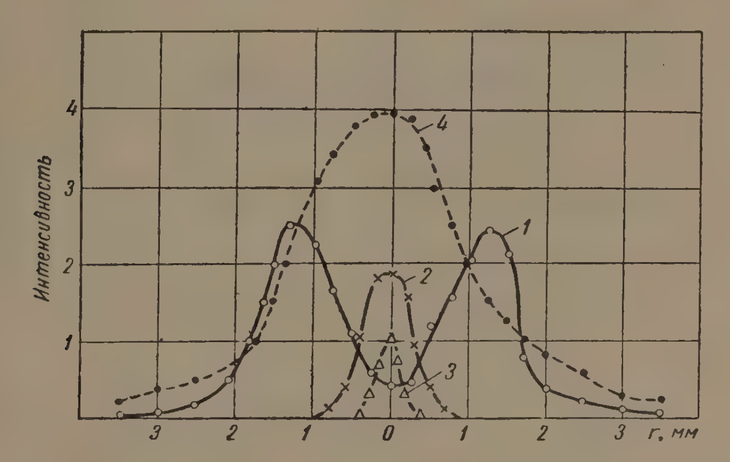



Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности спектральных линий от расстояния от оси разряда при импульсном разряде через тонкую металлическую проволочку: *1* — Fe I, $\lambda = 4222{,}2$ Å. $E_i = 5{,}38$ eV; *2* — Al II, $\lambda = 4663{,}05$ Å, $E_i = 19{,}23$ eV; *3* — Al III, $\lambda = 4479{,}07$ Å, $E_i = 48{,}35$ eV; *4* — фон

зависимость относительной интенсивности спектральных линий с сильно отличающимися значениями энергии верхних уровней от расстояния от оси разряда; на рис. 2 приведено изменение этих величин во времени. Оба снимка относятся к случаю электрического взрыва проволочки. Аналогичные результаты нами были получены и для искрового разряда.

Учитывая тот факт, что линии с более высоким значением энергии верхнего уровня достигают максимального значения интенсивности при более высоких температурах [2], уже по картине распределения относительной интенсивности спектральных линий можно судить о распределении и изменении температуры в разряде. Поэтому можно утверждать (рис. 2), что наиболее высокая температура достигается в центре разряда в начальной стадии, где высвечиваются линии воздуха (N II рис. 2, кривая *1*). Нами специально исследовался вопрос о применимости метода Орнштейна для определения температуры по относительной интенсивности двух спектральных линий. При этом мы исходили из предположения, что при искровом разряде в воздухе при атмосферном давлении, а также при взрыве проволочки во второй стадии, спустя некоторое время после начала разряда, устанавливается локальное состояние частиц, близкое к равновесному. Температура при этом является функцией времени и расстояния от оси разряда. Это предположение подверждается данными работ [4, 5], а также косвенными опытами, которые проводились многими исследователями и проверялись также нами, причем было установлено:

а) одинаковый временной ход относительной интенсивности спектральных линий с несильно отличающимися значениями энергии верхнего уровня [6];

б) одинаковые значения температуры, определенной по парам спектральных линий, лежащих в одном и том же узком интервале энергий возбуждения [7].

В результате исследований найдено, что временно́й ход температуры в течение полупериода разряда, рассчитанной из отношения интенсивностей двух спектральных линий, представляет собой кривую с одним максимумом. Чем выше энергия верхнего уровня этих линий, тем раньше во времени кривая температуры проходит через максимум.

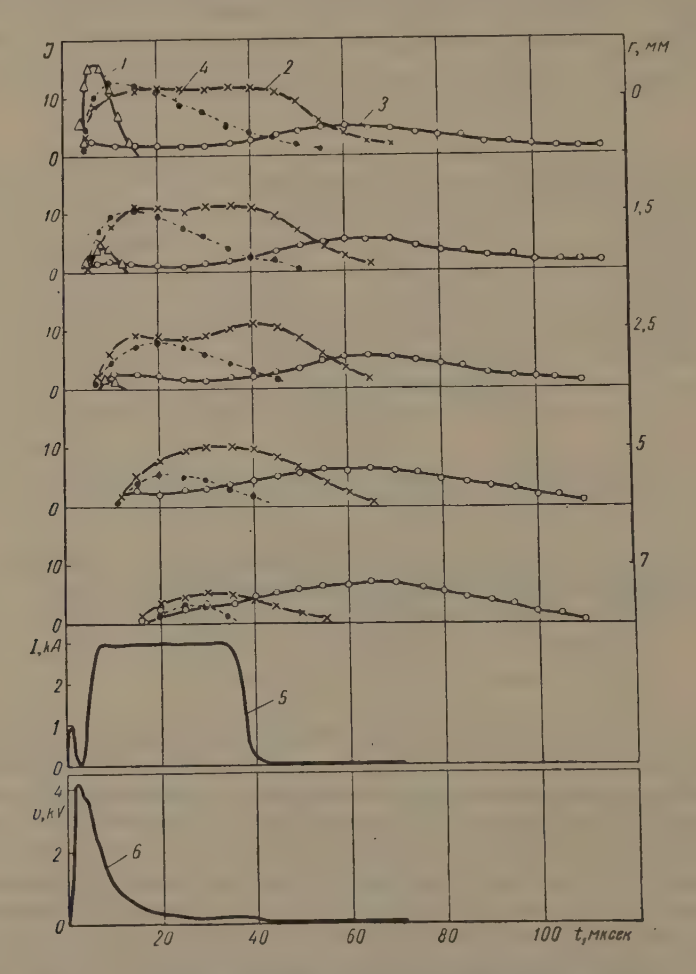



Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности спектральных линий от времени, прошедшего от начала импульсного разряда через тонкую металлическую проволочку, и от расстояния от оси разряда: *1* — N II, $\lambda = 4447{,}04$ Å, $E_i = 37{,}735$ eV; *2* — Ba II, $\lambda$ — 4934,09 Å, $E_i$ 7,72 eV; *3* — BaI, $\lambda = 6063{,}12$ Å, $E_i = 3{,}18$ eV; *4* — фон, *5* — ток, *6* — напряжение

Это видно из рис. 3, где приведено изменение температуры, определенной по искровым и дуговым линиям.

Для зоны, наиболее удаленной от оси разряда, температура, измеренная по относительной интенсивности двух спектральных линий с близкими значениями энергии верхних уровней, хорошо совпадает для различных металлов.

Следует отметить, что различие температур, получаемых по линиям с сильно отличающимися значениями энергии верхнего уровня, некоторыми

авторами рассматривалось как доказательство отсутствия равновесного состояния в плазме разряда [1].

Применяя метод Орнштейна для определения температуры $T$, следует иметь в виду, что значения относительных вероятностей переходов $A_i\ g_i$, обычно получаемые из теоретических расчетов, играют роль некоторого параметра, не учитывающего, однако, конфигурации источника. Примером этого может служить тот факт, что по линиям однократно ионизированных атомов Ва с энергией верхнего уровня $E_i \sim 7 \div 10$ eV мы получали сильно завышенные значения $T \approx 35\,000 \div 40\,000°$ K.

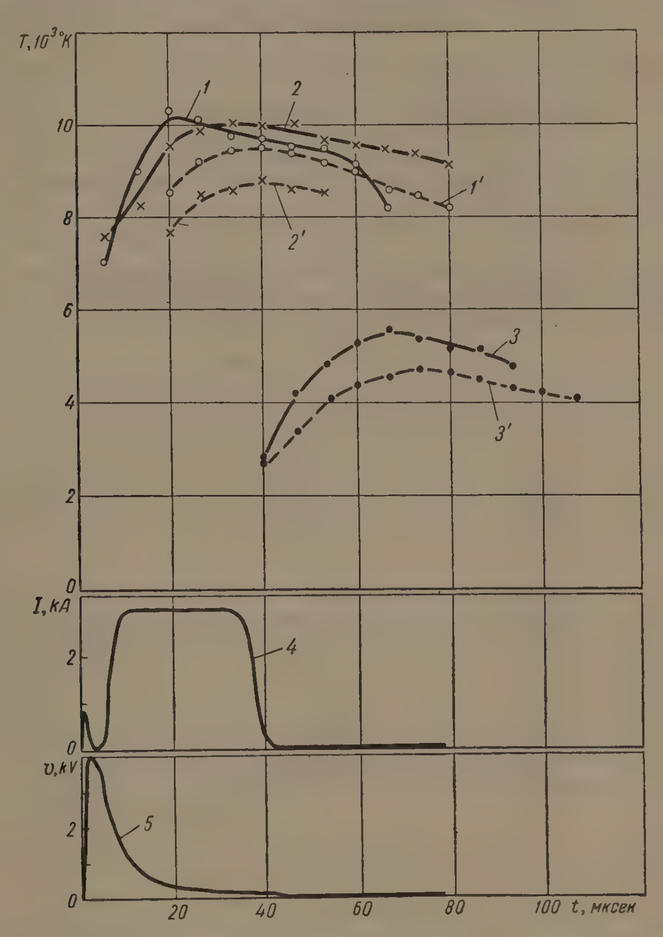



Рис. 3. Временной ход температуры: *1* — по линиям Ва II $\frac{J_{4934}}{J_{4524}}$, *2* — по линиям Ва II $\frac{J_{4934}}{J_{4899}}$, *3* — по линиям Ва I $\frac{J_{6063}}{J_{5519}}$ (в направлении к центру облака взрыва); *1′*, *2′*, *3′* — то же, но при наблюдении участков облака на расстоянии 7 мм от оси разряда

Между тем для дуги (где и были определены значения $A_i g_i$) эти линии дают разумные значения температуры. Поэтому мы перерассчитывали значения $A_i g_i$, исходя из теоретических и экспериментально найденных значений $T$, при которых наступает максимум интенсивности этих линий. Кривые рис. 3 дают значения $T$ после перерасчета.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что метод Орнштейна может быть применен для измерения температуры в искровом разряде и при взрыве проволочек лишь при учете зонального рас-

пределения и временного хода возбуждения спектральных линий. В связи с этим не представляется возможным рассчитывать значения температуры этим методом по относительной интенсивности двух спектральных линий со значительно отличающимися энергиями верхних уровней (например, по искровой и дуговой линиям), так как они возбуждаются в разных зонах разряда, где значения температуры различны, и в разные моменты времени.

Белорусский гос. университет
им. В. И. Ленина

**Цитированная литература**

1. Williams G. C., Craggs J. D., Hopwood W., Proc. Phys. Soc., B, 62, 49 (1949).
2. Huldt L., Spectrochem. Acta, 7, 264 (1955).
3. Лабуда А. А., Мартинков Е. Г., Некрашевич И. Г., Таумин Д. А., Уч. зап. Белорусск. ун-та. Сер. физ., 41, 53 (1958).
4. Мандельштам С. Л., Суходрев М. К., Ж. эксперим. и теор. физ., 24, 701 (1953).
5. Weizel W., Rompe R., Theorie elektrischen Lichtbogen und Funken.—Leipzig, 1949.
6. Вайнштейн Л. А., Леонтович А. М., Малявкин Л. П., Мандельштам С. Л., Ж. эксперим. и теор. физ., 24, 326 (1953).
7. Blitzer L., J. Opt. Soc. America, 41, 440 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Ю. И. ОСТРОВСКИЙ, Н. П. ПЕНКИН и Л. Н. ШАБАНОВА

# ИЗМЕРЕНИЕ СИЛ ОСЦИЛЛЯТОРОВ В СПЕКТРАХ АТОМОВ

## 1. Результаты измерения чисел $f$ спектральных линий атомов с достраивающейся 3*d*-оболочкой

При помощи интерферометрической установки [1—3], содержащей высокотемпературную вакуумную печь, методом крюков были измерены относительные числа $f$ линий Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co и Ni [1—7]. Измерения, аналогичные нашим, выполнены Кингами с сотрудниками методом полного поглощения [8—13]. Они провели измерения для всех указанных атомов, за исключением атомов скандия и марганца.

Метод крюков обладает меньшей чувствительностью по сравнению с методом поглощения (примерно на порядок величины). В нашей установке не удается сфотографировать крюки около линий поглощения, исходные уровни которых расположены выше нормального более чем на 1,5 eV (исключение представляют четыре линии скандия с энергией нижнего уровня 1,85 eV). Кроме того, в тех случаях, когда разность длин волн спектральных линий меньше 0, 5 Å, полученные методом крюков данные становятся недостаточно точными. По этим причинам для всех атомов нами были измерены силы осцилляторов значительно меньшего числа линий, чем это сделано методом полного поглощения. Однако наши измерения обладают тем преимуществом, что, будучи выполнены методом крюков, они оказываются более надежными. Действительно, при измерении методом поглощения относительных чисел $f$ линий, сильно различающихся по интенсивности, приходится сравнивать их между собой при помощи линий промежуточной интенсивности, что может привести к значительным погрешностям. Метод же крюков дает возможность измерять с достаточно высокой точностью отношения

$$\frac{N_1 f_1}{N_2 f_2} \sim 10^5 .$$

При измерении слабых линий поглощения их интенсивность может быть искажена наличием следующих факторов: 1) сплошного излучения от раскаленных частиц графита (в случае работы с печью Кинга при высоких температурах), 2) рассеянного света в спектрографе и 3) «духов» (при использовании дифракционной решетки), что приводит к неправильным значениям $f$.

Подводя итоги измерениям методом крюков относительных чисел $f$ спектральных линий атомов с достраивающейся 3*d*-оболочкой, отметим следующее:

1) для сильных линий с нормального уровня числа $f$ определены с ошибками, не превышающими 5%; для средних и слабых линий погрешности меньше 15%, а для линий с возбужденных уровней они могут достигать 25%;

2) для всех атомов, за исключением атома хрома, числа $f$ наиболее сильных линий поглощения с возбужденных уровней в несколько раз больше чисел $f$ линий с нормального уровня;

3) сравнение внутримультиплетных интенсивностей линий, вычисленных по формулам Кронига — Хёнле, с интенсивностями, полученными из наших измерений, показывает, что в трех последних атомах из числа перечисленных выше (Fe, Co, Ni) наблюдаются сильные отступления от $L - S$-связи;

4) для большинства спектральных линий числа $f$, измеренные методом крюков, отличаются от чисел $f$, полученных в работах [8—13], не более чем на 30%. Однако примерно для 20% линий числа $f$ разнятся в несколько раз. Эти расхождения не могут быть объяснены ошибками в измерении температуры печи, так же как и погрешностями метода крюков. Мы склонны отнести их за счет погрешностей метода полного поглощения.

Метод крюков дает достоверные сведения о числах $f$, однако он позволяет измерять силы осцилляторов лишь для сравнительно небольшого числа спектральных линий. Поэтому исчерпывающие сведения о силах осцилляторов могут быть получены путем рационального сочетания метода крюков с методами поглощения и лучеиспускания.

Для астрофизики и спектроскопии большой интерес представляют сведения об абсолютных значениях чисел $f$ спектральных линий атомов с достраивающейся $3d$-оболочкой. Поэтому Ю. И. Островским и Н. П. Пенкиным [14] были измерены абсолютные числа $f$ резонансных линий Cr, Mn и Cu. Столб паров исследуемого металла получался в откачанных и отпаянных кварцевых кюветах, которые помещались в печь сопротивления. Метод крюков дает возможность измерять произведения $N_i f_{ik}$. Концентрации поглощающих атомов ($N_i$), необходимые для определения чисел $f_{ik}$, вычислялись по формулам, дающим зависимость давления насыщенных паров от температуры.

## 2. Абсолютные числа $f$ спектральных линий атомов элементов III группы

Числа $f$ спектральных линий атома галлия измерялись и вычислялись квантовомеханически в ряде работ [15—18]. Насколько нам известно, абсолютные числа $f$ линий остальных элементов III группы не измерялись. Островским и Пенкиным [19] были получены фотографии крюков около

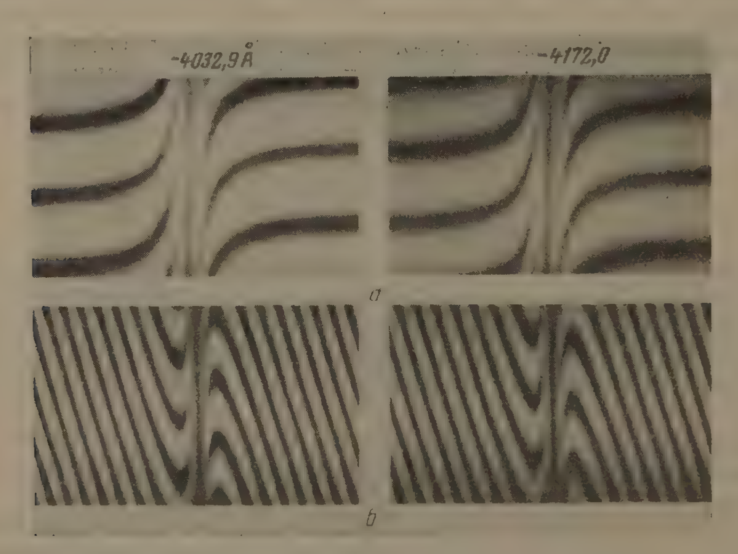



Рис. 1. Фотографии дисперсии *а* и крюков *б* у линий головного дублета резкой серии галлия ($T = 1400°$ К, $d = 12{,}0$ см)

линий поглощения галлия (рис. 1) и индия, начинающихся с уровней $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$, что позволило определить абсолютные числа $f$ этих линий. Величины $N_i f_{ik}$ измерялись нами с точностью до 2—3%. Концентрация атомов гал-

лия вычислялась по результатам работы Спейсера и Джонсона [21], а индия — по формуле, приведенной в статье Андерсона [22]. Из-за недостаточно высокой точности данных, полученных в двух последних работах, абсолютные числа $f$ линий индия и галлия определены с погрешностями в 10—15 и 20—30% соответственно. Результаты наших измерений приведены в табл. 1.

Вычисления сил осцилляторов для некоторых линий GaI и InI выполнены Л. А. Вайнштейном [22]. Для линии GaI $\lambda = 4032$ Å результаты его вычислений удовлетворительно согласуются с данными наших измерений ($f_{выч} = 0{,}097$, $f_{изм} = 0{,}129$), в то же время для линии InI $\lambda = 4102$ Å вычисленное значение ($f_{выч} = 0{,}114$) почти в два раза меньше измеренного ($f_{изм} = 0{,}201$). По нашему мнению, расхождения обусловлены погрешностями квантовомеханических вычислений. Возможно, что уточнение расчетов, в частности учет обменных и поляризационных эффектов, уменьшит расхождение между экспериментальными и теоретическими данными.

Таблица 1

**Абсолютные значения чисел $f$ спектральных линий Ga и In**

| Переход | GaI | | InI | |
|---|---|---|---|---|
| | $\lambda$ | $f$ | $\lambda$ | $f$ |
| $^2P^0_{3/2} - {}^2S_{1/2}$ | 4172 | 0,135 | 4511 | 0,218 |
| $^2P^0_{1/2} - {}^2S_{1/2}$ | 4032 | 0,129 | 4102 | 0,201 |
| $^2P^0_{3/2} - {}^2D_{5/2}$ | 2943 | 0,287 | 3256 | 0,509 |
| $^2P^0_{1/2} - {}^2D_{3/2}$ | 2874 | 0,318 | 3039 | 0,503 |
| $^2P^0_{3/2} - {}^2D_{3/2}$ | 2944 | 0,038 | 3258 | 0,079 |

Что касается относительных значений сил осцилляторов спектральных линий атомов элементов III группы, то, кроме результатов, полученных в настоящей работе для галлия и индия, имеются точные данные для AlI [23, 24] и TlI [25, 26].

### 3. Абсолютные значения чисел $f$ резонансных линий MgI, CaI, SrI и BaI

Нами были сделаны попытки измерить абсолютные значения сил осцилляторов для резонансных линий AlI, MgI, CaI и BaI. Однако эти попытки не увенчались успехом из-за сильного взаимодействия паров этих металлов с кварцем. Поэтому обычная методика измерений была изменена. Используя одновременно метод крюков и метод полного поглощения, можно измерять абсолютные значения чисел $f$, не создавая столб паров строго определенной длины и температуры, с известной концентрацией поглощающих атомов.

Как известно, метод крюков позволяет определить произведение $N_i \cdot f_{ik}$, если измерено расстояние ($\Delta_{ik}$) между вершинами крюков.

Теория этого метода [27] приводит к формуле:

$$N_i f_{ik} = \frac{\pi m c^2 K_{ik}}{e^2 d \lambda_{ik}^3} \Delta_{ik}^2,$$

где $e$ и $m$ — заряд и масса электрона, $c$ — скорость света, $\lambda_{ik}$ — длина волны линии поглощения, $d$ — длина столба паров, а $K_{ik}$ — постоянная метода крюков, определяемая толщиной и показателем преломления плоскопараллельной пластинки, вводимой в интерферометр для образования крюков.

С другой стороны, известно, что если давление поглощающего пара или газа настолько мало ($10^{-3} \div 10^{-2}$ мм рт. ст.), что хольтсмарковским уширением можно пренебречь, а $k_\nu d$ имеет величину, равную нескольким тысячам, тогда форма линии поглощения будет определяться исключительно ее краями [28]. В этом случае эквивалентная ширина линии поглощения $A_\lambda$ равна:

$$A_\lambda = \frac{\lambda_{ik}^2 e}{m^{1/2} c^{3/2}} \sqrt{N_i f_{ik} \gamma_k d}.$$

Измерив одновременно $A_\lambda$ и $\Delta_{ik}$, можно найти коэффициент затухания $\gamma_k$ из следующего выражения, полученного из двух последних формул;

$$\gamma_k = \frac{c}{\pi\lambda_{ik}K_{ik}}\left(\frac{A_\lambda}{\Delta_{ik}}\right)^2.$$

Для резонансных линий, в случае отсутствия излучения большой плотности

$$\gamma_k = A_{ki}.$$

Следовательно, измеряя при одних и тех же условиях $\Delta_{ik}$ и $A_\lambda$, можно найти $\gamma_k$, а отсюда $A_{ki}$ или $f_{ik}$. Сочетание этих двух методов, видимо, позволит измерить абсолютные числа $f$ линий поглощения большого числа элементов, в том числе и трудноиспаряемых. Одновременное измерение полного поглощения и дисперсии освобождает нас от необходимости пользоваться уравнениями упругости насыщенных паров. Как известно, малая точность этих уравнений часто является главным источником погрешностей, возникающих при измерении абсолютных чисел $f$. Для проверки метода нами было измерено число $f$ линии $^2P_{1/2} - {}^2S_{1/2}$ ($\lambda = 4102$ Å) InI, которое оказалось равным 0,20, что находится в хорошем согласии с результатами измерений методом крюков.

Таблица 2

**Абсолютные значения чисел $f$ спектральных линий Mg, Ca, Sr, Ba по нашим данным и данным других авторов**

| Элемент | λ, Å | $f$ | | |
|---|---|---|---|---|
| | | по данным настоящей работы | по данным других авторов | |
| | | | эксперим. | теоретич. |
| Mg | 2852 | 1,2±0,3 | — | 1,674 [31] |
| Ca | 4227 | 1,3±0,2 | 2,3 [29] | 1,458 [32] |
| Sr | 4607 | 1,5±0,2 | — | — |
| Ba | 5535 | 1,7±0,2 | 1,8 [30] | — |

Указанным способом мы определили абсолютные значения чисел $f$ резонансных линий MgI, CaI, SrI и BaI. Наши результаты и данные других авторов приведены в табл. 2.

Имеется несколько работ, в которых приближенными методами квантовой механики вычислены силы осцилляторов резонансных линий магния и кальция. В табл. 2 мы поместили только результаты вычислений Треффтц, которые, с нашей точки зрения, являются наиболее точными. Из сравнения приведенных в таблице данных следует: 1) для атома бария наши результаты хорошо совпадают с данными Весселя, полученными методом поглощения в атомном пучке; 2) для резонансной линии кальция наше число $f$ хорошо совпадает с числом $f$, вычисленным Треффтц, и сильно отличается от измеренного Штейнхейзером. Это расхождение следует отнести за счет погрешностей работы Штейнхейзера, в котором результаты получены недостаточно точным методом измерения деполяризации резонансной флуоресценции в магнитном поле.

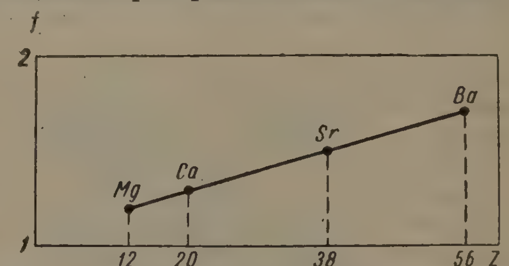


Рис. 2. Зависимость чисел $f$ резонансных линий ($^1S_0 - {}^1P_1$) щелочноземельных элементов от атомного номера

Точность чисел $f$, полученных способом одновременного измерения поглощения и дисперсии, не велика, но она может быть повышена, если применить фотоэлектрические методы регистрации полного поглощения.

На рис. 2. представлена зависимость измеренных нами чисел $f$ от порядкового номера элемента в таблице Д. И. Менделеева. Видно, что числа $f$ растут линейно с возрастанием $Z$.

Физический институт
Ленинградского гос. университета им. А. А. Жданова

**Цитированная литература**

1. Рождественский Д. С., Пенкин Н. П., J. Phys. USSR, 5, 319 (1941).
2. Пенкин Н. П., Ж. эксперим. и теор. физ., 17, 355 (1947).
3. Островский Ю. И., Парчевский Г. Ф., Пенкин Н. П., Оптика и спектроскопия, 1, 821 (1956).
4. Пенкин Н. П., Ж. эксперим. и теор. физ., 17, 1114 (1947).
5. Парчевский Г. Ф., Пенкин Н. П., Вестн. Ленингр. ун-та, 11, 113 (1954).
6. Островский Ю. И., Пенкин Н. П., Оптика и спектроскопия, 3, 391 (1957).
7. Островский Ю. И., Пенкин Н. П., Оптика и спектроскопия 5, *6* (1958).
8. King R. B., Astrophys. J., 106, 376 (1947).
9. King R. B., Astrophys. J., 108, 87 (1948).
10. King R. B., Parnes B. R., Davis M. H., Olsen K. H., J. Opt. Soc. America, 45, 350 (1955).
11. Hill A. J., King R. B., J. Opt. Soc. America, 41, 315 (1951).
12. King R. B., King A. S., Astrophys. J., 82, 377 (1935).
13. King R. B., King A. S., Astrophys. J., 87, 24 (1938).
14. Островский Ю. И., Пенкин Н. П., Оптика и спектроскопия, 3, 193 (1957).
15. Kuhn W., Naturwissenschaften, 13, 724 (1925).
16. Müller F., Helv. phys. acta, 7, 813 (1934).
17. Кватер Г. С., Ж. эксперим. и теор. физ., 11, 421 (1941).
18. Stephenson G., Proc. Phys. Soc., A, 64, 458 (1951).
19. Островский Ю. И., Пенкин Н. П., Оптика и спектроскопия, 4, *6* (1958).
20. Speiser R., Johnston H., J. Amer. Chem. Soc., 75, 1469 (1953).
21. Anderson J., J. Chem. Soc. (London.), 141 (1943).
22. Вайнштейн Л. А., см настоящий номер журнала, стр. 671
23. Никонова Е. И., Прокофьев В. К., Оптика и спектроскопия, 1, 290 (1956).
24. Островский Ю. И., Оптика и спектроскопия, 2, 673 (1957).
25. Прокофьев В. К., Филлипов А. Н., Ж. эксперим. и теор. физ., 4, 31 (1934).
26. Кватер Г. С., Ж. эксперим. и теор. физ., 5, 426 (1935).
27. Рождественский Д. С., Работы по аномальной дисперсии в парах металлов.— Изд. АН СССР, М.— Л., 1951.
28. Митчелл А., Земанский М., Резонансное излучение и возбужденные атомы, гл. III, § 2.— ОНТИ, М.— Л., 1937; Унзольд А., Физика звездных атмосфер, гл. VIII—ИЛ, М., 1949.
29. Steinhäuser A., Z. Phys., 99, 300 (1936).
30. Wessel G., Z. Phys., 126, 440 (1949); Z. Phys., 130, 100 (1951).
31. Trefftz E., Z. Astrophys., 28, 67 (1950).
32. Trefftz E., Z. Astrophys., 29, 287 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Н. Н. СОБОЛЕВ, А. В. ПОТАПОВ, В. Ф. КИТАЕВА, Ф. С. ФАЙЗУЛЛОВ, В. Н. АЛЯМОВСКИЙ, Е. Т. АНТРОПОВ и И. Л. ИСАЕВ

# СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ГАЗА ЗА УДАРНОЙ ВОЛНОЙ

Одним из удобных методов получения высокотемпературной плазмы для изучения ее в лабораторных условиях является метод ударных труб [1]. В принципе этот метод прост и сводится к следующему (рис. 1). Ударная труба разделяется диафрагмой на две камеры — высокого и низкого давления. При повышении давления в камере высокого давления наступает момент времени $t_0$, когда диафрагма разрушается. Из-за скачка давления на границе двух газов *1* и *4* в газе *1* распространяется ударная волна, в газе *4* — волна разрежения. Между фронтом ударной волны и контактной поверхностью, разграничивающей разгоняющий и разгоняемый газ, образуется участок *2* газа *1*, нагретого до высокой температуры. В дальнейшем для краткости этот участок *2* мы будем называть пробкой. Пробка движется со скоростью $u_2$, несколько меньшей, чем скорость ударной волны $U_s$. Температура пробки $T_2$, тем больше, чем меньше молекулярный вес разгоняющего газа *4* и чем больше молекулярный вес разгоняемого газа *1* (при прочих равных условиях).

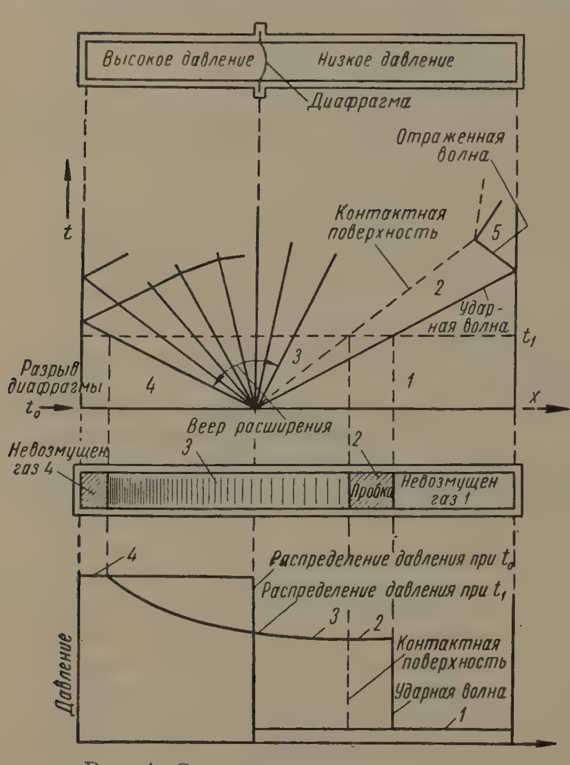



Рис. 1. Схема работы ударной трубы

Зная скорость ударной волны $U_s$, можно при помощи законов сохранения:

массы

$$\rho_1 U_s = \rho_2 (U_s - u_2), \tag{1}$$

количества движения

$$p_1 + \rho_1 U_s^2 = p_2 + \rho_2 (U_s - u_2)^2, \tag{2}$$

энергии

$$H_1 + \frac{1}{2} U_s^2 = H_2 + \frac{1}{2} (U_s - u_2)^2 \tag{3}$$

и соотношений, определяющих энтальпию

$$H = \frac{5}{2}(1+\alpha) R_0 T + \alpha \frac{q_0}{m_0}, \tag{4}$$

степень ионизации

$$\alpha = \left\{2{,}540 \cdot 10^5 \frac{p}{T^{5/2}} \exp\left(\frac{1{,}821 \cdot 10^5}{T}\right) + 1\right\}^{-1/2} \tag{5}$$

и состояние газа

$$\frac{p}{\rho} = (1 + \alpha) R_0 T, \tag{6}$$

найти шесть неизвестных величин: $p_2$, $\rho_2$, $u_2$ $H_2$, $T_2$ и $\alpha_2$, относящихся к состоянию одноатомного газа, находящегося в пробке. Здесь $q_0$ — потенциал ионизации газа *1*.

На рис. 2 приведены результаты расчета данных для аргона при помощи соотношений (1)—(6) [1]. Температура, плотность и степень ионизации газа в пробке представлены графически в зависимости от числа Маха:

$$M_1 = U_s / a_1,$$

где $a_1$ — скорость звука в газе *1*.

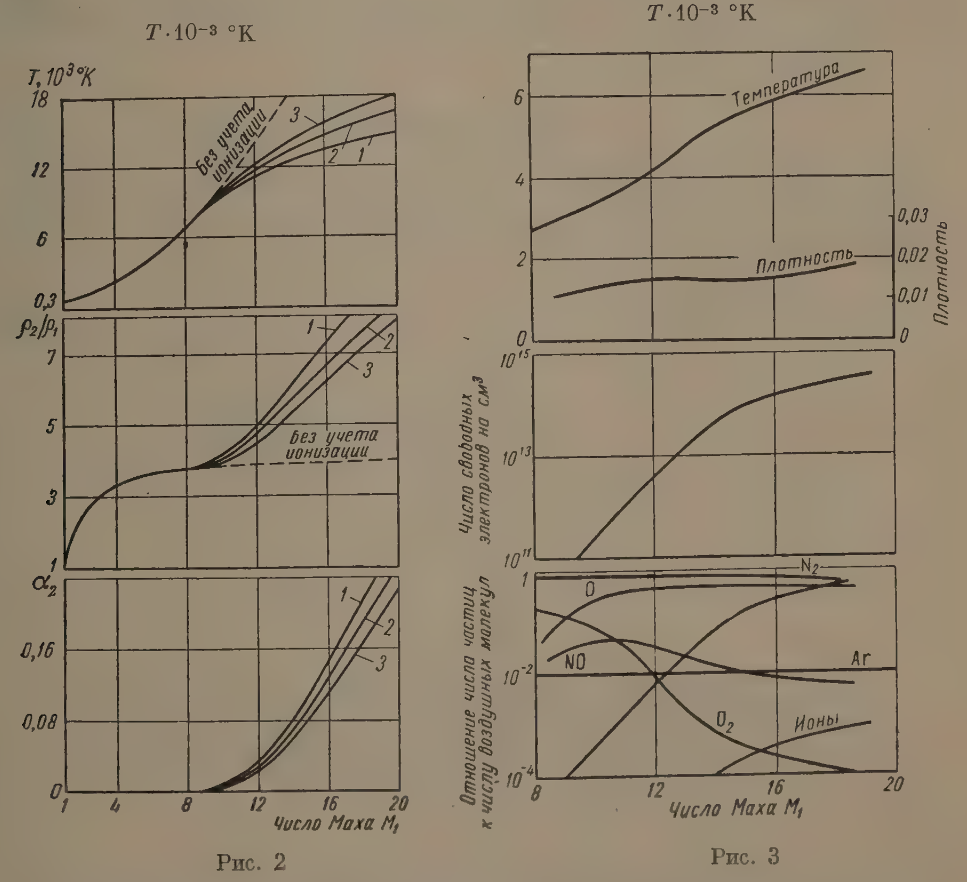



Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Состояние аргона за ударной волной: *1* — $p_1 = 10$ мм рт. ст., *2* — 50 мм рт. ст., *3* — 150 мм рт. ст.

Рис. 3. Состояние воздуха за ударной волной, $p_1 = 1$ мм рт. ст. (Плотность выражена в единицах нормального давления и температуры)

Аналогичный расчет может быть также проведен для воздуха (рис. 3), только он усложняется учетом диссоциации $O_2$ и $N_2$ [2]. Как видно из сравнения рис. 3 и 2, при одних и тех же числах $M_1$, температура воздуха ниже, чем аргона как за счет диссоциации, так и за счет того, что теплоемкость

воздуха — двухатомного газа — больше, чем теплоемкость аргона — одноатомного газа. Данные о состоянии воздуха и аргона за ударной волной, приведенные на рис. 2 и 3, характеризуют возможности, которые представляет работа с ударной трубой.

На вопрос о том, насколько правильны предсказания газодинамических расчетов, должен ответить эксперимент. Необходимость постановки эксперимента совершенно очевидна, так как при проведении газодинамических расчетов вводится ряд предположений, не всегда достаточно обоснованных. Прежде всего нуждается в проверке главное допущение, принимаемое при расчетах,— предположение о термодинамическом равновесии в пробке, т. е. в газе за ударной волной.

Основным параметром, характеризующим состояние газа за ударной волной, является температура. Важность сравнения теоретических данных о температуре с экспериментальными понятна. Однако такого рода работа до сих пор не проведена ввиду отсутствия метода измерения температур газа за ударной волной.

Настоящая работа посвящена разработке метода измерения температуры воздуха за ударной волной, проведению систематических измерений и сравнению результатов теории и эксперимента.

## Описание установки

Установка, на которой проводились исследования, представляет собой стальную трубу с внутренним ϕ 92 мм (рис. 4). Внутренняя поверхность трубы чисто обработана и хромирована. Длина камеры высокого давления *I* — 0,5 м, камеры низкого давления *III* — 4 м. Камеры *I* и *III* разделены

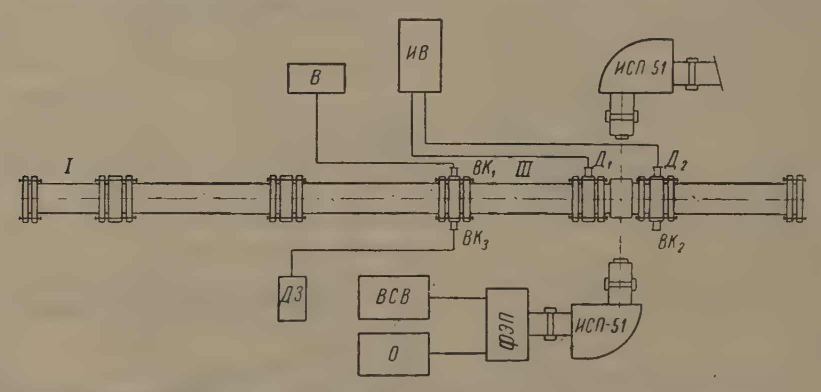



Рис. 4. Схема экспериментальной установки. *I* и *III* — камеры высокого и низкого давлений, *В* — вакуумметр, $ВК_1$, $ВК_2$ и $ВК_3$ — вакуумные краны, $D_1$ и $D_2$ — ионизационные датчики, *ИВ* — измеритель времени (хронограф), *ИСП-51* — спектрограф, *ФЭП* — фотоэлектрическая приставка, *ВСВ* — высоковольтный стабилизованный выпрямитель, *О* — осциллограф, *ДЗ* — дозатор дициана

алюминиевой диафрагмой. В качестве толкающего газа применялся водород, который подавался в камеру высокого давления из баллонов. Максимальное рабочее давление в камере *I* не превышало 150 атм. Воздух, заполняющий камеру низкого давления, откачивался форвакуумным насосом. Опыты производились при изменении вакуума в диапазоне 1÷50 мм рт. ст. Скорость ударной волны измерялась при помощи ионизационных датчиков $D_1$ и $D_2$, сигналы которых регистрировались катодным осциллографом ИВ-13 со спиральной разверткой. Спектр излучения газа за ударной волной регистрировался фотографически и фотоэлектрически при помощи спектрографов ИСП-51, расположенных против смотровых окон ударной трубы. Для одновременной фотоэлектрической регистрации двух

спектральных линий была сконструирована двухканальная приставка *ФЭП* к спектрографу ИСП-51, которая позднее была заменена четырехканальной, позволяющей регистрировать наряду с интенсивностью линий и интенсивность фона вблизи них. Регистрация интенсивности линий велась на двухлучевом катодном осциллографе ОК-17 М.

### Метод относительных интенсивностей

Опыты показали, что при введении солей лития и натрия в ударную трубу возбуждается ряд спектральных линий Li и Na, пригодных для измерения температур методом относительных интенсивностей. Измерение интенсивностей производилось как фотографическим, так и фотоэлектрическим методами. Обработка результатов осуществлялась как при помощи выражения, справедливого при отсутствии реабсорбции

$$T = -\frac{E_1 - E_2}{k}\left\{\ln\frac{I_1}{I_2} - \ln\frac{A_1 g_1 \lambda_2}{A_2 g_2 \lambda_1}\right\}^{-1}, \tag{7}$$

так и при помощи выражения, применимого при полной реабсорбции спектральных линий [3]:

$$T = -\frac{E_1 - E_2}{k}\left\{\ln\frac{I_1}{I_2} - 2\ln\frac{\lambda_2}{\lambda_1} - \frac{1}{2}\ln\frac{A_1 g_1}{A_2 g_2} - \frac{1}{5}\ln\frac{C_{61}}{C_{62}}\right\}^{-1}. \tag{8}$$

Вероятности переходов спектральных линий Li и Na были взяты из работы [4] как средние из экспериментальных и теоретических значений.

Большой цикл опытов показал, что различные пары линий дают различные значения температур с разбросом до 1000°. Разброс значений температур, определенных по одной и той же паре линий в различных опытах, далеко выходил за пределы ошибок, обусловленных неточностью измерений интенсивности спектральных линий. Эти результаты привели к необходимости постановки дополнительных экспериментов. Контроль степени реабсорбции, осуществленный по измерению интенсивностей компонент дублетов натрия, показал, что интенсивность линий натрия достигает измеримых значений в газе за ударной волной при таких концентрациях Na, когда наступает отклонение от линейной зависимости интенсивности от концентрации.

Фотографирование пробки у торца ударной трубы при помощи скоростной кинокамеры привело к заключению о том, что пары натрия сосредоточены в основном в пристеночном слое, толщиной 5—7 мм, так что регистрируемое излучение линий Na в основном характеризует этот слой, а не состояние газа во всей пробке.

Наиболее чистые опыты были проведены при подкрашивании пробки солью натрия с пластины, расположенной по диаметру трубы, и при отсечении пограничного слоя при помощи специального устройства.

При скорости ударной волны 3,7 км $\text{сек}^{-1}$ и расчетной температуре 3900°K по линиям натрия была определена температура 3000° K, причем расчет производился по формуле (8), так как при подкраске пробки с пластины можно было полагать, что линии полностью реабсорбированы.

Существенное различие между теоретическим и экспериментальным значениями температур обусловлено изменением термодинамических свойств воздуха за счет примеси натрия. Оценка содержания Na в пробке по степени реабсорбции компонент дублета показала, что концентрация Na составляет около 1 %. Потеря энергии на плавление, испарение и диссоциацию NaCl и приводит к тому, что экспериментальная температура оказывается примерно на 1000° ниже расчетной температуры воздуха.

Одним из основных недостатков метода определения температуры по относительной интенсивности линий Li и Na было подкрашивание воздуха при помощи солей, вводимых в трубу в твердой фазе. В результате основное излучение линий Li и Na поступало от пристеночного слоя, а не от центральной части пробки. Для устранения этого недостатка необходимо было осуществлять подкрашивание воздуха с пластины и отсечение при-

стеночного слоя, что могло изменить газодинамические свойства потока. Правильнее всего было производить подкрашивание воздуха светящейся газообразной примесью.

Нами был разработан метод введения в ударную трубу дициана, который при прохождении ударной волны разлагался и давал излучение полос циана. Температура измерялась по фиолетовой системе колебательных полос CN методом, разработанным Смитом [5] и Сомерсом [6].

Первые опыты по определению температуры по полосам CN 4216/4197 Å ($\Delta v = -1$) дали обнадеживающие результаты. При скорости ударной волны 3,6 км сек$^{-1}$ и расчетной температуре 3760°К была получена экспериментальная температура 3700±500°, однако измерение температуры по полосам CN 3883/3872 Å ($\Delta v = 0$) дало значение ~6000—7000° K. Завышенное значение температуры в этом случае могло бы быть объяснено за счет реабсорбции, однако снижение концентрации дициана с 20 до 0,2 % не изменило значения температуры, получаемой по полосам CN 3883/3872 Å. Измерение температур по относительной интенсивности пяти полос системы $\Delta v = -1$ при 2% концентрации $(CN)_2$ в азоте показало, что при скорости ударной волны 3,7 км сек$^{-1}$ и расчетной температуре 4700° температуры, измеренные по различным парам полос, оказались различными и лежащими в области 2700÷7300° K. Анализ результатов привел к заключению, что такой разброс не может быть обусловлен только реабсорбцией, а связан, по-видимому, и с тем, что равновесное распределение молекул CN по колебательным уровням не успевает установиться.

## Обобщенный метод обращения спектральных линий

В работе [7] был предложен обобщенный метод обращения спектральных линий, при помощи которого можно производить измерение температур нагретых газов без наблюдения момента обращения. Для этой цели, пользуясь оптической схемой, применяемой при обычном методе обращения спектральных линий, необходимо произвести измерение:

интенсивности излучения газа в спектральной линии

$$I_x = aC_1\lambda^{-5}e^{-C_2/\lambda T_x}\delta\lambda, \tag{9}$$

интенсивности излучения в спектральной линии при просвечивании газа источником сравнения

$$I_{x+л} = C_1\lambda^{-5}e^{-C_2/\lambda T_л}\Delta\lambda + aC_1\lambda^{-5}e^{-C_2/\lambda T_x}\delta\lambda - aC_1\lambda^{-5}e^{-C_2/\lambda T_л}\delta\lambda, \tag{10}$$

интенсивности излучения источника сравнения

$$I_л = C_1\lambda^{-5}e^{-C_2/\lambda T_л}\Delta\lambda \tag{11}$$

и, наконец, определить температуру при помощи соотношения:

$$T_x = T_л\left[1 + \frac{\lambda T_л}{C_2}\ln\left(1 - \frac{I_{x+л} - I_л}{I_x}\right)\right]^{-1}. \tag{12}$$

Здесь $\delta\lambda$ — ширина линии, $a$ — поглощательная способность в линии, $\Delta\lambda$ — спектральная ширина щели монохроматора, $T_x$ — истинная температура газа за ударной волной, $T_л$ — яркостная температура источника сравнения (лампа).

В качестве источников сравнения в наших опытах применялись температурная лампа с вольфрамовой полосой (яркостная температура 2680° K) и 1000-ваттная ксеноновая лампа с максимальной яркостной температурой 5000° K при $\lambda = 5890$ Å.

Температура воздуха и азота в пробке измерялась по $D$-линии Na. Естественного загрязнения воздуха и азота было вполне достаточно для получения необходимой для регистрации интенсивности $D$-линии Na.

Оптическая схема установки приведена на рис. 5. Регистрация велась фотоэлектрически при помощи двухлучевого осциллографа ОК-17 М.

На входную искривленную щель спектрографа ИСП-51, разделенную по высоте на две части, проектировались два соседних участка ударной трубы, один из которых просвечивался эталонным источником света. Одновременно измерялись две интенсивности $I_x$ и $I_{x+л} - I_л$, знание которых

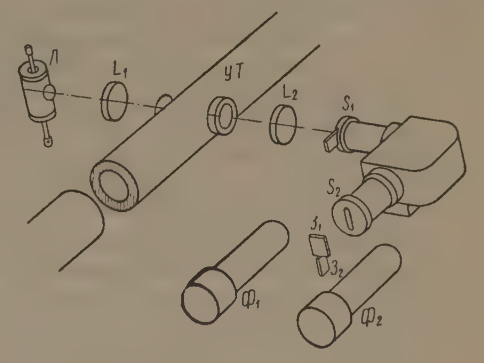



Рис. 5. Схема установки для измерения температуры методом обращения спектральных линий: *Л* — эталонный источник света, $L_1$ и $L_2$ — линзы, *УТ* — ударная труба, $S_1$ и $S_2$ — входная и выходная щели монохроматора; $З_1$ и $З_2$ — зеркала, $Ф_1$ и $Ф_2$ — фотоумножители

достаточно для определения температуры по формуле (12). Интенсивность $I_{x+л} - I_л$ измерялась непосредственно на осциллограмме, так как усилитель осциллографа не пропускал постоянной составляющей интенсивности

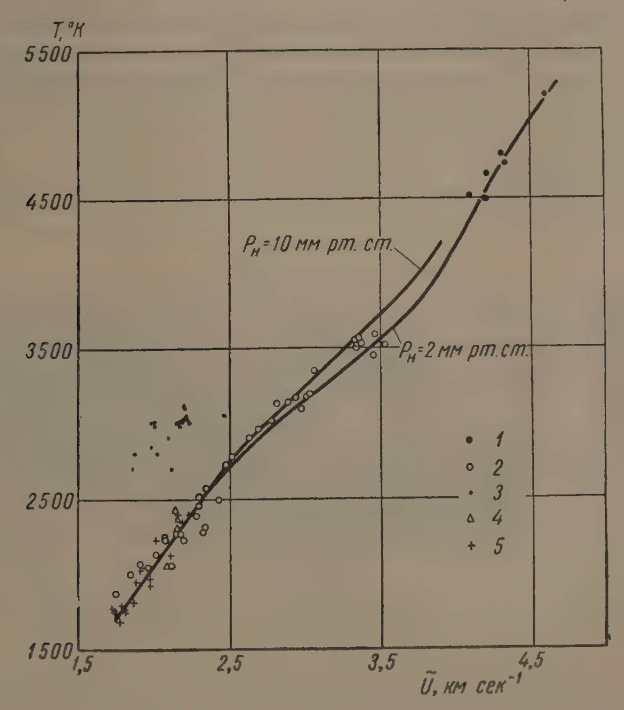



Рис. 6. Результаты измерения температуры азота и воздуха за ударной волной фотоэлектрическим методом обращения спектральных линий: *1* — воздух, $p_н = 2$ мм рт. ст., *2* — воздух, $p_н = 10$ мм рт. ст., *3* — воздух, $p_н = 50$ мм рт. ст., *4*—азот, $p_н = 10$ мм рт. ст., *5*—азот) $p_н = 50$ мм рт. ст. ($p_н$ — давление в камере *III* на рис. 4)

свечения источника сравнения. Градуировка относительной чувствительности каналов осуществлялась путем регистрации излучения пробки, не просвечиваемой вспомогательным источником света. Результаты изме-

рений приведены на рис. 6. Сплошными кривыми представлены результаты теоретических расчетов. Как видно из рис. 6, экспериментальные точки хорошо укладываются на расчетные кривые. Разброс в среднем не превышает 100°.

Группа точек 3, удаленная от расчетной кривой, была получена при измерениях температуры воздуха с первоначальным давлением 50 мм рт. ст. Мы предположили, что наблюдаемое нами завышение температур обусловлено процессом горения на контактной поверхности. При замене воздуха азотом, исключающим процесс горения, при том же давлении 50 мм были получены экспериментальные точки *5*, удовлетворительно ложащиеся на теоретические кривые температур.

Хорошее согласие теории и эксперимента, иллюстрируемое рис. 6, позволяет прийти к заключению о справедливости положенного в основу газодинамических расчетов предположения о термодинамическом равновесии в газе за ударной волной. Это же согласие теории и эксперимента приводит к заключению о том, что энергия диссоциации азота равна 9,76 eV, так как именно это значение было положено в основу расчета.

На рис. 6 приведены максимальные значения температур, наблюдаемые в пробке при соответствующем значении скорости ударной волны. Разработанный нами фотоэлектрический метод обращения спектральных линий позволил нам также получить данные о распределении температуры по длине пробки, которые мы здесь из-за краткости доклада не можем ни привести, ни продискутировать.

Разработанный нами метод измерения температур может быть широко применен для исследования стационарных и нестационарных высокотемпературных пламен. Диапазон температур можно расширить за счет применения импульсных источников света, яркостная температура которых достигает 20000—30000° К.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

**Цитированная литература**

1. Resler E. L., Shao Chi-Lin, Kantrowitz A., J. Appl. Phys., 23, 1390 (1952).
2. Lamb L., Chao Chi-Lin, J. Appl. Phys., 28, 754 (1957).
3. Соболев Н. Н., Ж. эксперим. и теор. физ., 19, 25 (1949); Тр. Физ. ин-та АН СССР, 7, 159 (1956).
4. Дронов А. П., Свиридов А. Г. и Соболев Н. Н., Оптика и спектроскопия, 5, *4* (1958).
5. Smit J. A., Het verkrijgen en meten van constante hoge temperaturen.—Utrecht, 1950; Spier J. L., Smit J. A., Physica, 9, 597 (1942); Smit-Miessen M. M., Spier J. L., Physica, 9, 193 (1942); Spier J. L., Smit-Miessen M. M., Physica, 9, 422 (1942).
6. Somers P. J., Onderzoek van een boogontlading in stikstof bij verhoogde druk.—Nijmegen, 1954
7. Свиридов А. Г., Соболев Н. Н., Ж. эксперим. и теор. физ. 24, 93 (1953); Соболев Н. Н., Тр. Физ. ин-та АН СССР, 7, 195 (1956)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

В. К. ПРОКОФЬЕВ

# НОВЕЙШИЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ СССР

Обзор новых приборов, разработанных к 1954 г., был дан нами в докладе на IX Совещании по спектроскопии в г. Тарту (Эстонская ССР) [1].

За истекшие 3 года создано значительное число новых моделей спектральных приборов для визуального наблюдения, фотографирования и фотоэлектрической регистрации спектров.

## 1. Приборы для эмиссионного спектрального анализа и исследования спектров

Новая модель стилоскопа (СЛ-12) снабжена фотометрическим клином с пропусканием 3÷100%, позволяющим уравнивать интенсивности линий аналитической пары и тем самым повышать точность определения. Подставкой для стилоскопа служит корпус генератора возбуждения спектров, который дает дугу переменного тока при силе тока 2 и 4 А и низковольтную искру.

Кварцевый спектрограф (ИСП-28) представляет собой конструктивно улучшенную модель спектрографа ИСП-22. В этой модели все управление спектрографом может производиться с одного места. Реле

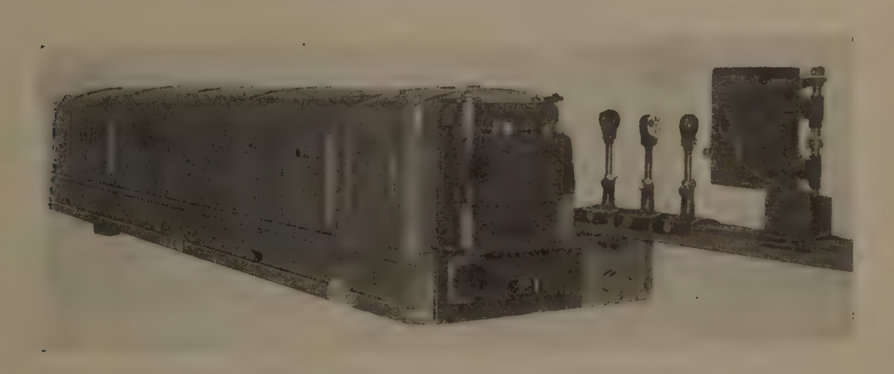


Рис. 1. Дифракционный спектрограф ДФС-8

времени управляет временем обжига и экспозиции (в пределах 0÷360 сек), а также перемещает кассету после экспозиции на 3 мм.

Герметический штатив (ШТ-9 и ШТ-10) для электродов позволяет значительно снизить шум от искры, устранить радиопомехи в эфир и производить отсос газов из внутреннего объема.

Для возбуждения спектров применяются новые модели генератора дуги переменного тока и низковольтной искры (ДГ-2) и генератора управляемой высоковольтной искры (ИГ-3). Конструкция и монтаж выполнены так, чтобы при работе генераторы не давали радиопомех в эфир.

Дифракционный спектрограф (ДФС-8) (рис. 1) предназначен для фотографирования спектра участками по 1000 Å на пла-

стинке 13× 18 см в области 2000÷10 000 Å при обратной линейной дисперсии 6 Å мм$^{-1}$ в спектре 1 порядка. Спектрограф имеет плоскую решетку 600 штр мм$^{-1}$ размером 120 × 60 мм. Автоколлимационная оптическая система со сферическим зеркалом ($f$ = 2600 мм) собрана по вертикально симметричной схеме.

Новая модель спектропроектора (СПП-1) предназначена для рассматривания спектрограмм размером до 13 × 24 см при увеличении 10× и 20× на экране $\phi$ 300 мм. Съемный микроскоп 5× уве-

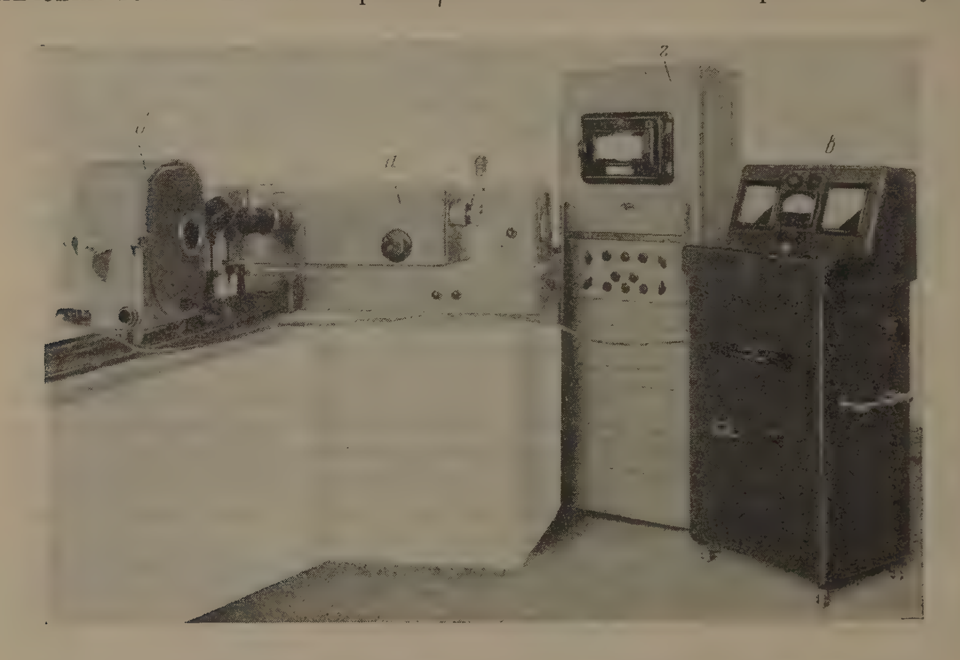


Рис. 2. Фотоэлектрический стилометр ФЭС-1: *а* — корпус с тремя призмами, входным и выходным коллиматорами; *б* — герметический штатив для электродов; *в* — генератор ГЭУ-1; *г* — отсчетно-регистрирующее устройство, блоки усиления и питания

личения позволяет рассматривать с удобством детали спектра. Эта модель дает возможность делать отметки на пластинках в нужной части спектра.

Фотоэлектрический стилометр [2] (ФЭС-1) состоит (рис. 2) из трехпризменного стеклянного спектрографа постоянного отклонения *а* с фокусным расстоянием коллиматора и камеры по 300 мм, герметически закрытого штатива для электродов *б*, генератора дуги переменного тока и низковольтной искры с электронным управлением поджига (ГЭУ-1) *в*, с возможностью изменения фазы поджига, с встроенным в него электронным реле времени [3] и отсчетно-регистрирующего устройства *г*. Два сурьмяно-цезиевых фотоэлемента (СПВ-9) с низким темновым током (до 10$^{-15}$ А) принимают: один — неразложенный свет, отраженный от первой поверхности первой диспергирующей призмы, второй — световую энергию любой спектральной линии, выведенной на выходную щель прибора при визуальном контроле при помощи микроскопа. Прибор работает по схеме накопления с динамическим конденсатором и на выходе дает относительную интенсивность аналитической линии и неразложенного света в качестве внутреннего стандарта.

Фотоэлектрический спектрометр прямого отсчета (ДФС-10) с вогнутой дифракционной решеткой радиуса кривизны 2 м предназначен для решения большого круга спектроаналитических задач. Работает в области 2300÷5400 Å с обратной линейной дисперсией 4 Å мм$^{-1}$ в спектре I порядка; дифракционная решетка 1200 штр мм$^{-1}$ размером 70 × 50 мм установлена в схеме Пашена—Рунге. По кругу Роу-

ланда установлено 36 выходных щелей с сурьмяно-цезиевыми фотоэлементами СЦВ-9, имеющими темновой ток около $10^{-15}$ А. Возбуждение спектра производится генератором дуги переменного тока и низковольтной искры с электронным управлением поджига (ГЭУ-1). Отсчетно-регистрирующая система измеряет логарифмы отношений зарядов на накопительных конденсаторах, т. е. на выходе дает логарифмы относительных интенсивностей линий аналитической пары или непосредственно концентрации [4]. Одновременно может регистрироваться до 12 спектральных линий. Установка предусматривает возможность выполнения анализов по различным программам.

## 2. Приборы для вакуумной области спектра

Двойной призменный монохроматор (СП-41) с фотоэлектрической регистрацией имеет оптику из кристаллического LiF. Спектральная призма с преломляющим углом $\sim 67°$ имеет зеркало Вад-



Рис. 3. Двойной призменный монохроматор СП-41 для вакуумной области спектра

сворта, установленное параллельно ее основанию. Таким образом, оси коллиматора и камеры параллельны одна другой. В основном корпусе (рис. 3), через который производится откачка всей системы, собрана схема простого монохроматора; к нему дополнительно может быть приставлена труба со второй оптической системой, что дает на выходе двойную монохроматизацию. Приемником служит фотоумножитель ФЭУ-18 с торцовым фотокатодом; наружная поверхность торца покрыта флуоресцирующим веществом. Отсчет фототока производится на стрелочном приборе после усилителя постоянного тока. Объективы имеют световой $\phi$ 15 мм и фокусное расстояние $f_{1300} = 161$ мм и $f_{2500} = 212$ мм.

Большой вакуумный дифракционный спектрограф (ДФС-5) предназначен для фотографических работ в области спектра 500÷2000 Å. Он имеет вогнутую дифракционную решетку ($R = 3$ м) 1200 штр мм$^{-1}$, размером $100 \times 60$ мм, установленную по схеме Пашена-Рунге при нормальном падении света.

## 3. Светосильные спектральные приборы

Для регистрации спектров слабых свечений (люминесценции, комбинационного рассеяния и др.) разработаны два прибора с фотоэлектрической регистрацией. Один из этих приборов использует трехпризменный стеклянный спектрограф ИСП-51 в качестве диспергирующей системы. Вместо фотографической камеры ставится специальный выходной коллиматор (ФЭП-1) с фокусным расстоянием 300 мм (относительное отверстие 1 : 5). За выходной щелью этого коллиматора расположен фотоумно-

житель ФЭУ-17 с сурьмяно-цезиевым катодом. Фототок усиливается по схеме постоянного тока и регистрируется на самописце типа ЭПП-09.

Дифракционный регистрирующий спектрометр (ДФС-12) с двойной монохроматизацией для устранения рассеянного света [5]. В оптической схеме прибора использован принцип Эберта — Фасти. Решетки — плоские 600 штр мм$^{-1}$, размером 150 × 140 мм; фокусное расстояние зеркальных объективов 800 мм. Решетки работают в спектре II порядка и дают при двойной монохроматизации обратную линейную дисперсию 5,2 Å мм$^{-1}$. Возможно использование простой монохроматизации при дисперсии 10,4 Å мм$^{-1}$. Приемник — фотоумножитель ФЭУ-17 с усилителем постоянного тока.

Регистрация производится на самописце типа ЭПП-09. Область спектра 3600÷6500 Å. Скорость прохождения спектра 0,25÷25 Å мин$^{-1}$.

Для получения спектров очень слабых свечений (ночного неба, полярных сияний, слабой люминесценции) разработана группа особо светосильных спектрографов с плоскими дифракционными решетками СП-48, 49 и 50. Описание их дано в [6].

Задачи исследования спектров кратковременных свечений (вспышки, импульсные и искровые разряды) требуют наличия светосильных спектральных приборов, позволяющих регистрировать спектры за очень короткие промежутки времени и в разные фазы свечения. Имея в виду малую продолжительность явления, необходимо получить возможно большее разрешение во времени. Этой цели служат два скоростных фотоэлектрических спектрометра. Первый из них — скоростной фотоэлектрический спектрометр (СП-61) с плоской дифракционной решеткой 600 штр мм$^{-1}$, размером 150 × 140, работает по принципу сканирования спектра и записывает на 36-мм пленке спектр в видимой области (4000÷6500 Å) или ближней инфракрасной (6500÷11000 Å) за 0,002 сек с обратной линейной дисперсией 26 Å мм$^{-1}$ при фокусном расстоянии 300 мм. Спектр располагается на поверхности кругового цилиндра. С этой поверхностью совмещен вращающийся цилиндр с 40 щелями, которые расположены так, что две соседние щели при вращении цилиндра пробегают каждая половину спектра за 0,002 сек. За щелями расположены фотоумножители ФЭУ-19 или ФЭУ-22. После усиления сигналы с ФЭУ поступают на электронный осциллограф; вертикальное отклонение луча осциллографа фотографируется на 36-мм пленке, движущейся с большой скоростью в направлении, перпендикулярном движению луча на экране осциллографа.

Второй прибор — скоростной фотоэлектрический 4-канальный спектрометр (СП-64) с плоской дифракционной решеткой 600 штр мм$^{-1}$, размером 150 × 140 мм, установленной в автоколлимационной схеме, объектив имеет $f$ = 600 мм. Обратная линейная дисперсия прибора — 13,5 и 27 Å мм$^{-1}$ соответственно в спектре II и I порядков для областей 3800÷6500 Å и 6500÷11000 Å. По направляющей дуге передвигаются четыре выходные щели с фотоумножителями (ФЭУ-19 или ФЭУ-22), укрепленные на прочных рычагах с центром вращения около объектива. Положения щелей фиксируются по направляющей дуге фиксаторами, гнезда которых расположены через 10 мм, и по отсчетному винту в пределах каждых 10 мм; кроме того, установка на фокус производится по линейке, расположенной вдоль каждого рычага. Микроскоп, устанавливаемый в специальном гнезде около каждой щели, служит для визуального контроля положения выходной щели при помощи видимых в спектре II порядка решетки линий.

Прибор позволяет выводить на выходные щели сколь угодно близкие линии или линию и фон около нее. После усиления сигналы с фотоумножителей поступают на импульсный катодный осциллограф типа ОК-17 М с двухлучевой электронной трубкой. Отклонение лучей фиксируется светосильными фотоаппаратами. Установка позволяет получать разрешение во времени $1 \cdot 10^{-6}$ сек.

### 4. Приборы для абсорбционного спектрального анализа

Спектрофотометр (СФД-1) с плоской репликой дифракционной решетки 600 штр мм$^{-1}$, размером $100 \times 90$ мм предназначен для спектрофотометрической работы в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра (220÷1100 mμ); представляет собой значительно модернизированный образец спектрофотометра СФ-4.

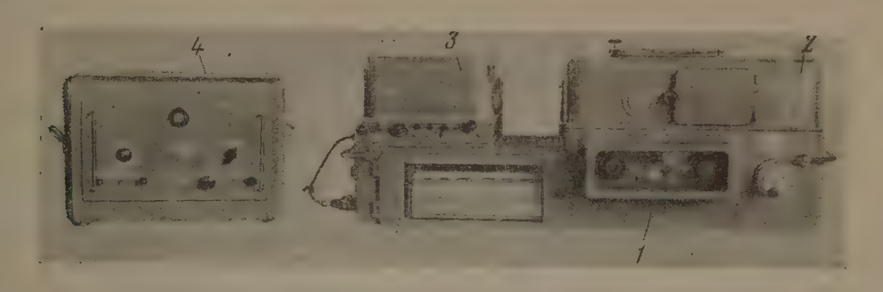



Рис. 4. Двухлучевой инфракрасный спектрометр ИКС-14:
*1* — основание прибора с усилительной схемой и самописцем, *2* — спектральный прибор, *3* — двухлучевой осветитель, *4* — блок питания

Спектрометр для инфракрасной области спектра (ИКС-12) отличается от известного уже ИКС-11 тем, что запись производится пером на самописце ЭПП-09.

Спектрофотометр для инфракрасной области спектра (ИКС-14) (рис. 4) собран по двухлучевой схеме. Оптическая система и набор призм подобны спектрометру ИКС-12. Источник излучения — силитовый стержень; для двухлучевой системы излучение берется от двух возможно близких участков поверхности стержня.

Приемником служит полупроводниковый или металлический болометр. Усилитель на электронных лампах; регистрация спектра пером на самописце. Область спектра 0,75÷20 μ. Этот прибор имеет автоматическое раскрытие щелей по закону постоянства энергии, проходящей через прибор. Спектр регистрируется в равномерной шкале длин волн или волновых чисел. При регистрации на бумаге самописца отмечаются реперные точки через 5, 10 и 20 делений барабана длин волн. Время записи рабочего диапазона спектра 4 ÷1420 мин; на рис. 4 дан общий вид этого прибора. Вся усилительная система и самописец собраны в корпусе *1*, являющемся основанием для спектрального прибора *2* и двухлучевой осветительной системы *3*. В свободном пространстве между последними располагаются кюветы с образцами.

### Заключение

Выше дано весьма краткое изложение основных свойств значительного числа спектральных приборов, разработанных в СССР за период 1955—1957 гг. Из этого изложения следует, что в новых приборах широко используются дифракционные решетки и реплики; значительно шире, чем раньше, представлены спектральные приборы с фотоэлектрической регистрацией спектра.

#### Цитированная литература

1. Прокофьев В. К., Изв. АН СССР, Сер. физ., 18, 643 (1954).
2. Абрамсон И. С., Заводск. лаборатория, 20, 168 (1954).
3. Демидов М. И., Огурцова Н. Н., Подмошенский И. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., 19, 72 (1955).
4. Подмошенский И. В., Кондрашева Л. Д., Изв. АН СССР. Сер. физ., 19, 36 (1955).
5. Киселев Б. А., Оптика и спектроскопия, 1, 597 (1956).
6. Герасимова Н. Г., Яковлева А. В., ПТЭ, 1, 83 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Г. БАРТЕЛЬС

# О СПЕКТРЕ ОПТИЧЕСКИ ПЛОТНОЙ ПЛАЗМЫ

Типичными особенностями спектров, испускаемых плазмой большой оптической плотности, являются сильный непрерывный фон и чрезвычайно широкие, глубоко самообращенные линии. В качестве примера на рис. 1 приведен спектр ртутной лампы сверхвысокого давления (СВД) в крайне нагруженном режиме. Кривая дает распределение интенсивности по длинам волн; для сравнения внизу приведен спектр кратера угольной дуги. Распределение интенсивности в спектре столь плотной плазмы чрезвычайно искажено под влиянием сильной реабсорбции в плазме и поэтому не является простым отображением спектра испускания. Изучение контуров самообращения показывает, что соотношения особенно усложняются вследствие неоднородности испускающего слоя. Возникает вопрос: что можно сказать, зная распределение интенсивности в таких спектрах, о физических соотношениях в плазме? Я хочу, прежде всего, привести без доказательств необходимые основные соотношения, затем показать их применение на примере измерения температуры и лишь вкратце остановиться на других открывающихся здесь возможностях.

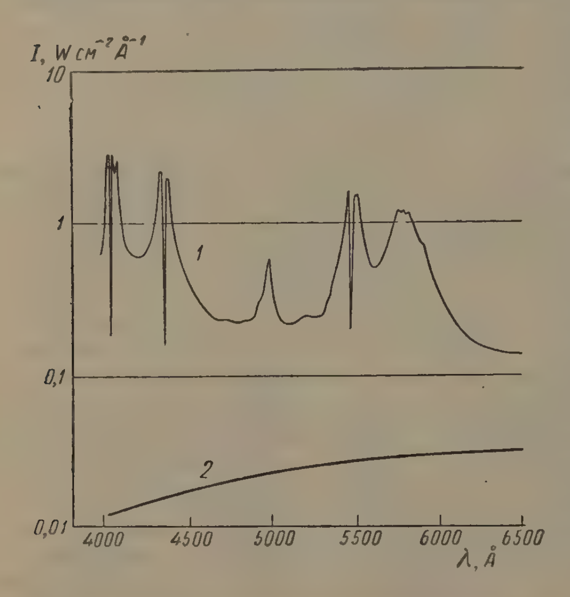



Рис. 1. Спектр ртутной лампы сверхвысокого давления в крайне нагруженном режиме (*1*) и спектр кратера угольной дуги (*2*)

Проведем, как указано на рис. 2, сечение плазмы, перпендикулярное его оси. Пусть $B$ — луч, вдоль которого ведется наблюдение спектра. Вдоль этого луча мы измеряем глубину $t$ от передней границы плазмы, $t_0$ — толщина плазмы вдоль луча. Выражая интенсивность через коэффициент излучения $\varepsilon_\lambda$ и коэффициент поглощения K, получаем

$$I_\lambda = \int_0^{t_0} \varepsilon_\lambda (t)\, dt \exp \left\{ - \int_0^{t} K(t')\, dt' \right\}.$$

Если мы введем еще, как это делают астрофизики, оптическую толщу

$$\tau = \int_0^{t} K(t')\, dt'$$

и обозначим

$$\frac{\varepsilon_\lambda}{K} = J_\lambda,$$

то получим

$$I_\lambda = \int_0^{\tau_0} J(\tau)\, e^{-\tau} d\tau. \qquad (1)$$

Однако представление интенсивности в такой форме мало пригодно для решения нашей задачи. Поэтому мы сформулируем эту же за-

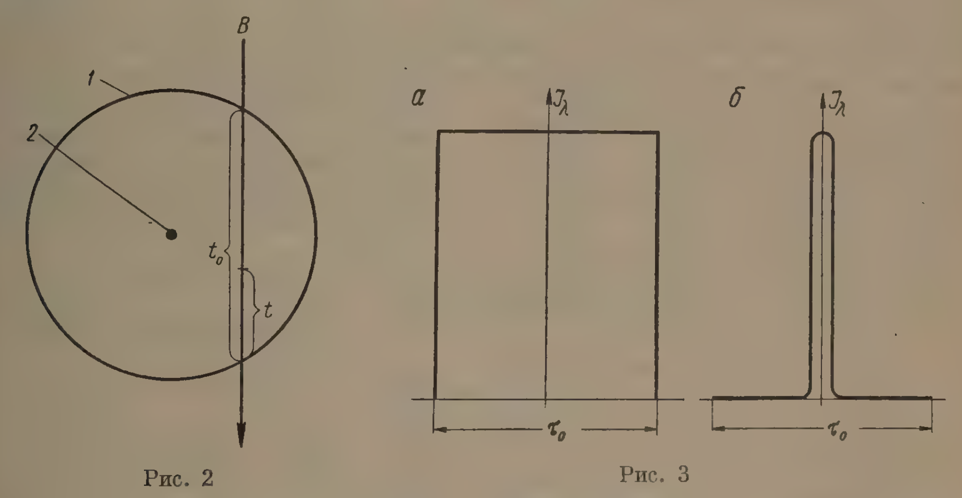



Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Схема вычисления интенсивности: *1* — край плазмы, *2* — ось плазмы, *B* — луч, вдоль которого ведется наблюдение

Рис. 3. Схема предельных случаев спадания интенсивности: *а* — однородный слой, *б* — светящаяся нить в только поглощающей оболочке

висимость несколько иначе. Мы будем исходить из мощности, испускаемой вдоль всего луча. Она равна

$$\int_0^{t_0} \varepsilon_\lambda(t)\, dt = \int_0^{\tau_0} J(\tau)\, d\tau;$$

только часть Ф этой мощности выходит за пределы плазмы, так что

$$I_\lambda = \Phi \int_0^{\tau_0} J(\tau)\, d\tau. \qquad (2)$$

В дальнейшем мы предполагаем, что в плоскости, в которой лежит луч $B$, все величины зависят только от радиуса, в частности $J_\lambda$ монотонно убывает при удалении от центра. Закон спадания $J_\lambda$ не ограничен никакими предположениями и может быть любым между двумя граничными случаями (рис. 3) — «однородным слоем», с одной стороны, и «светящейся нитью внутри только поглощающей оболочки», — с другой. При этих условиях $J_\lambda$ спадает вдоль каждого луча от максимального значения $J_{\lambda_{\max}}$ симметрично в обе стороны; пусть $J^\tau$ — среднее по оптической толще значение, тогда

$$\int_0^{\tau_0} J_\lambda(\tau)\, d\tau = \tau_0 \overline{J}_\lambda^\tau = \tau_0 M J_{\lambda_{\max}},$$

$M$, определяемое из

$$M = \frac{1}{\tau_0} \int_0^{\tau_0} \frac{J_\lambda(\tau)}{J_{\lambda_{\max}}} d\tau,$$

зависящее только от относительного хода функции $J_\lambda(\tau)$ и не зависящее от $\tau_0$, во всяком случае меньше 1. Теперь из (2) получается

$$I_\lambda = J_{\lambda_{\max}} M \tau_0 \Phi(\tau_0) = J_{\lambda\max} M Y(\tau_0); \qquad (3)$$

$Y(\tau_0)$ — единственный множитель в выражении для $I_\lambda$, зависящий от $\tau_0$. Для граничных случаев $Y(\tau_0)$ имеет вид $1 - e^{-\tau_0}$ и соответственно $\tau_0 e^{-\frac{\tau_0}{2}}$. Как показано в [1], из сравнения (3) и (1) следует много далеко идущих выводов. Все разнообразие функций $Y(\tau_0)$, совместимое с соотношениями симметрии плазменного столба и с условием монотонного спада функции $J_\lambda(r)$, лежит между обеими граничными кривыми. И даже при значительных толщинах

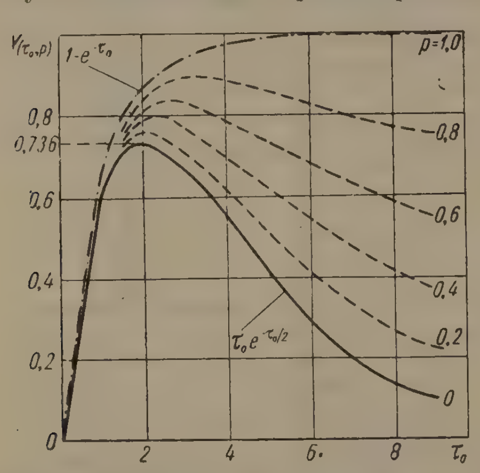



Рис. 4. Однопараметрическое семейство кривых $\overline{Y}(\tau_0, p) = e^{\tau_0/2}\left[\frac{\tau_0}{2}(1-p) + p \sin\frac{\tau_0}{2} + \frac{1}{\sqrt{p}} \sin\frac{\tau_0\sqrt{p}}{2}\right]$

слоя оно может быть представлено с достаточным приближением однопараметрическим семейством кривых. Это семейство кривых изображено на рис. 4. Параметр $p$ известным образом зависит от относительного хода функции $J_\lambda(\tau)$.

Представление интенсивности в виде

$$I_\lambda = J_{\lambda_{\max}} M Y(\tau_0, p) \qquad (4)$$

приобретает особенно характерные свойства, если мы введем больтцмановское распределение и, стало быть, учтем пространственное распределение температуры. Если мы, кроме того, пренебрежем индуцированными переходами, то можем положить*

$$J_\lambda = \frac{2hc^2}{\lambda^5} e^{-\frac{hc}{\lambda}\cdot\frac{1}{kT}}. \qquad (5)$$

В [3] показано, что при этих предположениях $M$ и $p$ с понижением температуры приближаются к граничным значениям, которые все же дают хорошие приближения и при более высоких температурах, а также сравнительно просто зависят от потенциала возбуждения $V$ и частоты $\nu$. Так, например, для дуговых линий (за исключением резонансной линии в дуговом спектре, для которой эти рассуждения не приемлемы) получается

$$M = \sqrt{\frac{eV_a}{eV_a + h\nu}},$$

* О значении выражения (5) будет сказано дальше. Как показано в [2], влияние индуцированных переходов может быть учтено дополнительно, однако здесь они не играют существенной роли.

где $V_a$ — потенциал возбуждения нижнего терма*. Аналогичные выражения получаются для непрерывного спектра и искровых линий. В рамках данного приближения

$$p = \frac{6}{\pi} \operatorname{arc\,tg} \frac{M^2}{\sqrt{1+2M^2}}.$$

На рис. 5 показано на примере ртути, что $M$ и $p$, хотя и мало, но все же систематически меняются с длиной волны. Так как $M$ и $p$ известны с хорошим приближением, то в выражении интенсивности (4) неизвестными являются лишь $J_{\lambda max}$ и $\tau$.

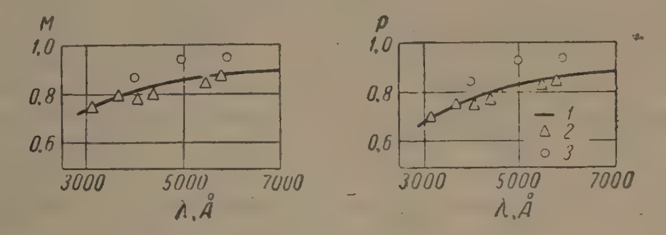



Рис. 5. Значения $M$ и $p$ для спектра ртути: 1 — сплошной спектр нейтрального атома, 2 — линии нейтрального атома, 3 — линии однократного иона

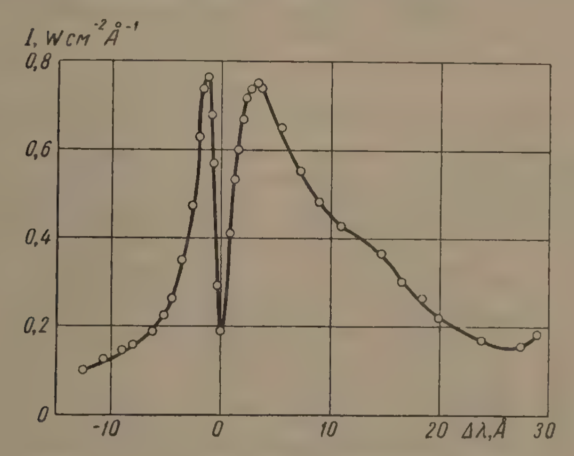



Рис. 6. Самообращение линии ртути 4358 Å

С точки зрения данной выше формулировки для интенсивности рассмотрим прежде всего самообращение спектральной линии (рис. 6) на примере линии ртути. $J_{\lambda max}$ практически постоянно по всей линии, то же следует в первом приближении предположить относительно $M$ и $p$. Тогда относительный ход интенсивности определяется исключительно выражением $Y(\tau_0, p)$; $\tau_0$ растет монотонно до середины линии. Таким образом значение $Y$ возрастает до максимального и затем опять спадает**. Стало быть максимумы самообращенного контура соответствуют зависящему только

* При вычислении граничных значений учитывается также воздействие на луч температуры в окрестности максимума. Здесь предполагается, что ход температуры в окрестности максимума может быть с достаточным приближением апроксимирован параболой второго порядка. Влияние контура линий может также сказаться на граничном значении, но вообще только в том случае, если ширина линии в сильной степени зависит от концентрации ионов или электронов.

** На основе несколько иного и не столь общего рассмотрения задачи Коуэн и Дике [4] пришли к сходному с нашим представлению самообращения. Здесь должны быть обсуждены только те результаты, которые вытекают из намеченной выше формулировки.

от известного $p$ максимальному значению $Y_{\max}(p)$. Оптическая толща слоя $\hat{\tau}_0$ на месте максимума $\hat{\tau}_0$ также определяется $p$. Здесь прежде всего представляется возможность количественной проверки теории. Для линии 5461 Å получается $p = 0,82$, откуда $\hat{\tau}_0 = 3,5$. Из непосредственных измерений получилось, что оптические толщи, соответствующие длинам волн обоих максимумов, соответственно равны 3,3 и 3,5. Отклонения лежат в пределах

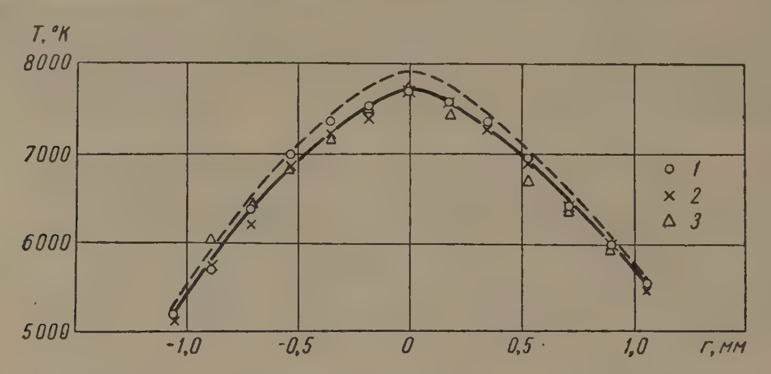



Рис. 7. Радиальное распределение температуры в ртутной лампе сверхвысокого давления, измеренное по трем линиям: *1* — λ = 4047 Å, *2* — λ = 4358 Å, *3* — λ = 5461 Å, пунктир — окончательная, улучшенная кривая, полученная методом итераций

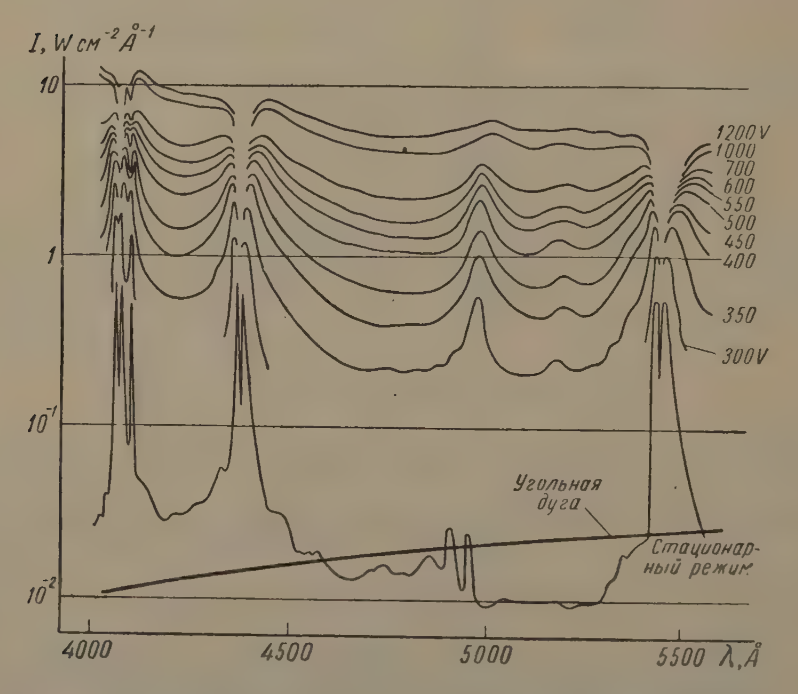



Рис. 8. Распределение интенсивности в спектре ртутной лампы сверхвысокого давления при ударном разряде в зависимости от напряжения на конденсаторе

возможных ошибок. Дальше представляется возможность, зная оба максимума интенсивности, определить температуру. Для интенсивности этих максимумов справедливо выражение

$$I_{\lambda_{\max}} = J_{\lambda_{\max}} M Y_{\max}(p).$$

Здесь все величины известны, за исключением $J_{\lambda\max}$. Следовательно, по измеренной интенсивности $I_{\lambda\max}$ может быть вычислена температура $T_{\max}$.

На рис. 7 представлены результаты измерения температуры на оси ртутной лампы сверхвысокого давления по трем различным линиям. Благодаря тому, что наблюдения ведутся поперек столба плазмы, из подобных измерений получается радиальный ход температуры, с той точностью, которая обеспечивается заданными приближениями величин $M$ и $p$. Можно, однако, используя первое приближение для температурного хода, вычислить лучшие значения $M$ и $p$, а затем и более точный температурный ход. Распределение температуры, измеренное таким образом Гонигом [5] в ртутной лампе сверхвысокого давления, и представлено графически на рис. 7.

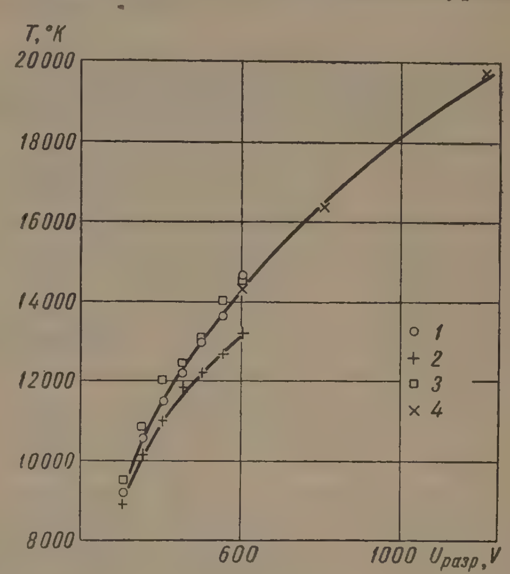



Рис 9. Зависимость температуры от разрядного напряжения, полученная по четырем линиям: 1 — $\lambda$ = 5461 Å, 2 — $\lambda$ = 4358 Å, 3 — $\lambda$ = 4046 Å, 4 — $\lambda$ = 3983 Å

Следует дать еще пример измерения температуры ртутной лампы сверхвысокого давления, на стационарный режим которой наложен разряд конденсатора. Спектры снимались в моменты максимальной эмиссии. На рис. 8 представлены полученные Майером [6] спектры в видимой области при растущем ударном напряжении. Температурные измерения по самообращенным контурам дуговых линий допустимы только до 600 V, так как при более высоких температурах принятые приближения оказываются недостаточными. Но измерения могут быть продолжены по искровой линии 3983 Å, которая только начинает самообращаться при более высоких температурах. Измерения (рис. 9) показывают, что результаты для дуговых линий 5461 и 4046 Å хорошо согласуются между собой и хорошо примыкают к данным для искровой линии. Но температура, измеренная по линии 4358 Å, с ростом ударного напряжения все более отличается. Было сделано предположение, что вследствие сильного поглощения резонансной линии 2536 Å заселенность термов несколько искажена*.

Несколько слов о возможности определения других величин по измеренному спектральному распределению интенсивности. Из (4) непосредственно следует, что отношение $I_\lambda/I_{\lambda_{max}}$ ($I_{\lambda_{max}}$ — на ближайшем к $I_\lambda$ самообращенном контуре) для произвольного $\lambda$ дает возможность определить с хорошим приближением значение функции $Y(\tau_0, p)$, а отсюда и $\tau_0(\lambda)$ [7].

Линии с сильным самообращением могут служить также своеобразными зондами плазмы, так как центр тяжести линии, который вносит существенный вклад в ее эмиссию, смещается от оси плазмы к ее краю, если идти в спектре от крыла линии к ее центру. Наблюдение фазового сдвига в лампе СВД, ток питания которой модулирован, и зависимости сдвига от дли-

* Здесь следует еще раз сослаться на ту роль, которую играет выражение (5) в рамках всего исследования. Предварительно можно считать $T$ параметром, который определяет значение $J_\lambda$. Иначе нельзя ввести $T$ в формальный расчет. Следовательно, температура, измеренная для каждой линии, чисто формально описывает всякий раз соотношение между заселенностями обоих термов. Лишь в том случае, когда измерение дает одинаковую температуру по всем линиям, имеет место больцмановское распределение.

ны волны внутри сильно самообращенной линии позволило Цвикеру [8] показать наличие в лампе радиальных тепловых волн.

Физический институт
Высшей технической школы
Ганновер
Федеративная Республика
Германии

### Цитированная литература

1. Bartels H., Z. Phys., **125**, 597 (1949).
2. Bartels H., Z. Phys., **136**, 411 (1953).
3. Bartels H., Z. Phys., 128, 546 (1950).
4. Cowan R. D., Dieke G. H., Rev. Mod. Phys., **20**, 418 (1948).
5. Gönig W., Z. Phys., **131**, 603 (1952).
6. Meier H., Z. Phys., **149**, 40 (1957).
7. Bartels H., Beuchelt R., Z. Phys., **149**, 523, 608 (1957); **150**, 526 (1958).
8. Zwicker H., Naturwissenschaften, **44**, 439 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

И. Б. БЕРСУКЕР

# ВЕРОЯТНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ В АТОМАХ И МОЛЕКУЛАХ С ПОЛЯРИЗУЮЩИМСЯ ОСТОВОМ

## Введение

Известно, что результаты расчетов вероятностей оптических переходов в атомах и молекулах, вообще говоря, довольно значительно расходятся с экспериментальными данными. Так, сила осцилляторов для резонансного перехода в одновалентном Na, вычисленная методом Хартри — Фока, получается равной $f_{3s}^{3p} = 1{,}03$ [1], в то время как абсолютные измерения методом дисперсии дают $f_{3s}^{3p} = 1{,}24$ [2]. Еще более значительны расхождения с опытом для нерезонансных переходов, для сумм сил осцилляторов, а также для атомов других элементов (не говоря уже о молекулах).

Метод Хартри — Фока для атомов дает наиболее точные результаты, совместимые с полным разделением переменных. Поэтому дальнейшие уточнения методов расчета вероятностей перехода связаны с отказом от полного разделения переменных. Естественно попытаться учесть некоторые эффекты неполного разделения переменных при помощи волновых функций, полученных методом полного разделения переменных. Наиболее важным из этих эффектов мы считаем влияние остова на переходы оптических электронов. Учету этого эффекта посвящена настоящая работа.

## 1. Уточненная формула вероятностей оптических переходов в многоэлектронной системе

В методе разделения переменных внутренних и оптических электронов последние фактически рассматриваются как движущиеся независимо в некотором среднем поле $U$, созданном первыми. Зависимость вероятности перехода только от дипольного момента оптических электронов означает, что в поле световой волны к гамильтониану оптических электронов добавляют лишь возмущение:

$$W = (\vec{\mathscr{E}}, \sum_{i=1}^{p} \mathbf{r}_i),$$

где $p$ — число оптических электронов.

Однако при этом не учитывается, что под влиянием поля электромагнитной волны остов системы безынерционно поляризуется и эта поляризация создаст дополнительное, зависящее от времени, возмущение для оптических электронов. Формально в выражении для среднего поля $U$ в этом случае необходимо подставить волновые функции внутренних электронов, деформированные в поле волны, что вместо прежнего $U$ дает $U' = U + W'$. Соответствующий гамильтониан принимает вид:

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{k}\Delta_k + U + W' + W, \qquad (1)$$

и вероятность перехода получается равной:

$$P_{AB} = 4\pi^2 |W_{AB}(\omega_{AB}) + W'_{AB}(\omega_{AB})|^2. \qquad (2)$$

Используя теорию возмущений для вычисления деформированных волновых функций остова и учитывая, что частота волны значительно больше частот перехода каждого из внутренних электронов, мы получим

$$W' = (\vec{\mathscr{E}}, \sum_{i=1}^{p} \mathbf{G}(\mathbf{r}_i)), \tag{3}$$

где

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}_i) = 2 \sum_{j=p+1}^{N} \sum_{k}{}' \frac{V_{kj}(\mathbf{r}_i)\, \mathbf{r}_{jk}}{E_k - E_j}, \tag{4}$$

а

$$V_{kj}(\mathbf{r}_i) = \int \frac{\varphi_j^{(0)}(\mathbf{r}')\, \varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i|}\, d\tau'. \tag{5}$$

В этих формулах $N$ — общее число электронов в системе, $\varphi_j^{(0)}(\mathbf{r})$ и $\varphi_k^{0}(\mathbf{r})$ невозмущенные волновые функции остова. Индекс $k$ пробегает всевозможные значения, включая сплошной спектр, за исключением $k = j$.

Подстановка выражения (3) в формулу (2) дает новую уточненную формулу вероятностей переходов в многоэлектронной системе:

$$P_{AB} = 4\pi^2 \left| \left( \vec{\mathscr{E}}, \left[ \sum_{i=1}^{p} \mathbf{r}_i + \mathbf{G}(\mathbf{r}_i) \right]_{AB} \right) \right|^2. \tag{6}$$

Она отличается от обычной присутствием поправочной функции $\mathbf{G}(\mathbf{r}_i)$, определяемой по формуле (4), учитывающей влияние остова на переходы системы, соответствующие переходам оптических электронов. Отметим также, что формула (6) получила более строгое обоснование в так называемом адиабатическом приближении [3].

## 2. Сила осцилляторов для переходов в атомах

Уточненная формула вероятности переходов (6) позволяет внести соответствующую поправку и в формулу силы осциллятора. Для одновалентного атома, например, последняя принимает вид

$$f_{nl}^{n'l'} = Q_{nl}^{n'l'} (E_{n'l'} - E_{nl}) \left[ \int_0^\infty P(nl \mid r)\, P(n'l' \mid r)\, (r + G(r))\, dr \right]^2,$$

где $Q_{nl}^{n'l'}$ — соответствующая константа.

Точное вычисление поправочной функции $G(r)$ по (4) встречает большие трудности. Приближенное вычисление $G(r)$ можно провести при помощи упрощения, обычно используемого при вычислении поляризуемостей. Она заключается в том, что в формуле (4) из-под знака суммы по $k$ выносится некоторое среднее значение $\overline{(1 / E_k - E_j)} = 1 / I_j$, где $I_j$ принимается равной соответствующему потенциалу ионизации. После этого упрощения (4) вычисляется точно при помощи известных волновых функций внутренних электронов.

Вычисления силы осциллятора для резонансного перехода в Na дали $f_{3s}^{3p} = 1{,}22$ при $(f_{3s}^{3p})_{\text{эксп}} = 1{,}24$. Если напомнить, что без учета поправочной функции получается $f_{3s}^{3p} = 1{,}03$, то станет ясно, что учет влияния остова на оптические переходы здесь является существенным.

Можно предложить и более грубое представление $\mathbf{G}(\mathbf{r})$, позволяющее еще более упростить расчеты поправки на влияние остова. Для этого примем, что остов атома является сферически-симметричным и поляризуется изотропно, как единое целое. Тогда дополнительное возмущение можно

принять равным энергии оптического электрона в поле равномерно поляризованного диэлектрического шара и $\mathbf{G(r)}$ принимает вид

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \alpha \dfrac{\mathbf{r}}{r_0^3} & \text{при } r \leqslant r_0, \\ \alpha \dfrac{\mathbf{r}}{r^3} & \text{при } r \geqslant r_0, \end{cases} \tag{7}$$

где $\alpha$ — поляризуемость и $r_0$ — радиус остова могут быть заимствованы из имеющихся экспериментальных данных.

### 3. Поправка к теореме о сумме сил осцилляторов

Строгая формулировка теоремы о сумме сил осцилляторов, вытекающая из основных принципов квантовой механики, относится ко всевозможным переходам системы в целом. Что касается ее формулировки только для оптических электронов, гласящей, что сумма сил осцилляторов для оптических переходов из данного состояния во всевозможные другие равна числу оптических электронов, то она является приближением, соответствующим приближению метода полного разделения переменных. Согласно Фоку [4], для оптических переходов в одновалентном атоме сумма сил осцилляторов должна иметь вид

$$\sum_{n'l'}{}' f_{nl}^{n'l'} = 1 + \sum_{n_i l'} |f_{nl}^{n_i l'}| + g, \tag{8}$$

где $f_{nl}^{n_i l'}$ означают силы осцилляторов для фиктивных переходов во внутренние занятые состояния остова, а штрих у суммы в левой части означает, что из нее исключены эти переходы.

Результаты вычислений по формуле (8) все еще значительно расходятся с опытными данными. Так, для суммы сил осцилляторов главной серии Na расчеты дают величину 1,031, в то время как эксперимент дает 1,26.

С учетом введенной нами поправки на влияние остова в выражение для силы осциллятора необходимо ввести соответствующую поправку и для суммы сил осцилляторов. Выкладки, аналогичные сделанным В. А. Фоком, приводят к следующему результату:

$$\sum_{n'l'}{}' f_{nl}^{n'l'} = 1 + \sum_{n_i l'} |f_{nl}^{n_i l'}| + g + D_{nl}, \tag{9}$$

где

$$D_{nl} = \frac{1}{3}\int_0^\infty \left[2\frac{dG}{dr} + \left(\frac{dG}{dr}\right)^2\right] P^2(nl/r)\,dr + \frac{2}{3}\int_0^\infty \left[2\frac{G}{r} + \left(\frac{G}{r}\right)^2\right] P^2(nl/r)dr. \tag{10}$$

Вычисление по этим формулам с использованием приближенного представления $G(r)$ по (7) дает для главной серии Na значение $\Sigma f = 1{,}276$, что хорошо согласуется с приведенными выше опытными данными.

### 4. Электронные переходы в молекулах

В тех случаях, когда остов системы не обладает сферической симметрией, поправочная функция $\mathbf{G(r)}$ в формуле вероятности перехода приводит к нарушению ранее известных правил отбора электронных переходов. Для получения новых правил отбора достаточно рассматривать симметрию дополнительного возмущения.

Примем, что поле отдельного элемента безынерционно поляризационного остова молекулы является дипольным. Тогда дополнительное возмущение, оказываемое на оптический электрон элементом остова, предста-

вится в виде

$$W' = \alpha_{\sigma\rho} E_\rho \frac{(\mathbf{r}-\mathbf{R})_\sigma}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^3}, \quad \sigma, \rho = x, y, z. \tag{11}$$

Здесь $\mathbf{R}$ — радиус-вектор и $\alpha_{\sigma\rho}$ — компонента тензора поляризуемости рассматриваемого элемента остова молекулы. Методы теории групп, как известно, на основании знания свойств симметрии возмущения и группы симметрии, к которой относится данная молекула, позволяют установить разрешенные переходы. Такого рода расчеты были проведены для некоторых точечных групп, и оказалось, что для большинства групп симметрии возмущение типа (11) разрешает новые типы переходов, запрещенные обычными правилами отбора. Среди этих переходов имеются, например, запрещенные переходы $\Delta - \Sigma^-$ и $\Sigma^+ - \Sigma^-$, наблюдаемые экспериментально в кислороде.

### 5. Инфракрасный спектр с частотами комбинационного спектра

Уточненная формула вероятности перехода (6) может быть получена также для колебательно-вращательных переходов ядер, причем в этом случае поправочный член будет соответствовать влиянию безынерционной поляризации электронной оболочки. Дополнительное возмущение можно записать в следующей форме:

$$W' = (\{\alpha_{\sigma\rho}\} \vec{\mathscr{E}}, \mathfrak{f}(\mathbf{R})). \tag{12}$$

Здесь $\{\alpha_{\sigma\rho}\} \vec{\mathscr{E}}$ — индуцированный полем электромагнитной волны дипольный момент электронного облака, а фукция $\mathfrak{f}(\mathbf{R})$ подобрана так, что (12) выражает энергию взаимодействия ядер с безынерционной поляризацией элементов электронной оболочки в поле волны. Функцию $\mathfrak{f}(\mathbf{R})$ можно разложить в ряд по малым отклонениям $\mathbf{R}$ от положения равновесия $\mathbf{R}_0$ и ограничиться нулевым членом (учитывая, что и $\alpha_{\sigma\rho}$ разлагается в аналогичный ряд). Тогда матричные элементы выражения, фигурирующего в формуле вероятности колебательно-вращательных переходов, определяются интегралами вида

$$\int \psi_A(\mathbf{R}) \alpha_{\sigma\rho} \psi_B(\mathbf{R}) \, d\tau_R. \tag{13}$$

Интеграл (13) ничем не отличается от соответствующего интеграла, определяющего комбинационный спектр. Отсюда следует, что возможно инфракрасное поглощение с частотами комбинационного спектра.

В заключение выражаю искреннюю благодарность М. Г. Веселову за дискуссии и ряд ценных советов.

Физический институт
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

### Цитированная литература

1. Fock V., Petrashen M., Sow. Phys., 8, 547 (1935).
2. Кватер Г. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., 9, 236 (1945).
3. Веселов М. Г., Берсукер И. Б., См. настоящий номер журнала, стр. 662.
4. Fock V., Z. Phys., 89, 744 (1934).

---

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. А. КОЛЮБИН

# СПЕКТР ИСПУСКАНИЯ ПРОДУКТОВ РАСПАДА УГЛЕВОДОРОДОВ И СПИРТОВ ЖИРНОГО РЯДА В БЕЗЭЛЕКТРОДНОМ РАЗРЯДЕ

1. Безэлектродный разряд нами осуществлялся в кварцевой трубке (ф — 30, длиной 300 мм). Трубка помещалась в соленоид (50÷150 витков), к концам которого подводилось высокочастотное напряжение. Источником напряжения служил генератор, собранный по пушпуллной схеме. Частота генерируемого тока 6 MHz.

Исследования проводились в непроточных и проточных парах. Для получения непроточных паров трубка присоединялась к вакуумной установке, позволяющей осуществить наполнение трубки парами веществ.

Для исследования проточных паров служила трубка *1* (см. рисунок), имеющая сбоку на концах две колбочки, присоединенные при помощи шли-

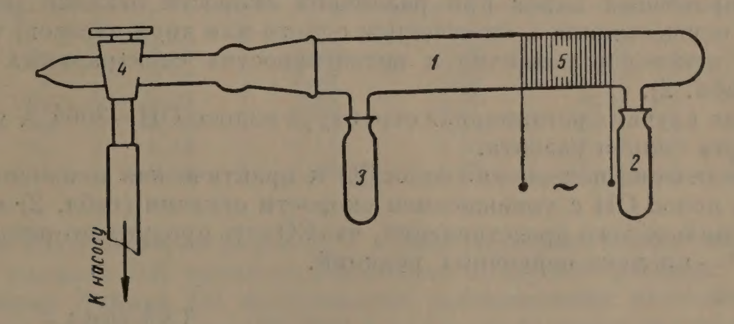



Схема безэлектродной разрядной трубки для исследования спектров проточных паров: *1* — кварцевая трубка, *2* — колба с веществом, *3* — колба (ловушка) для конденсации продуктов распада, *4* — трехходовой кран, *5* — разрядный соленоид

фов. Одна из колбочек *2* наполнялась исследуемым веществом, другая *3* помещалась в жидкий азот и служила ловушкой для конденсирующихся продуктов после прохождения паров через зону разряда. Трубка присоединялась непосредственно к трехходовому крану *4*, соединенному с насосом предварительного вакуума (рисунок).

Для удаления воздуха из разрядной трубки она откачивалась насосом при замороженном веществе. После откачки вещество размораживалось и его пары поступали в зону разряда при непрерывной работе насоса. Съемка спектра производилась кварцевым спектрографом ИСП-22.

Разрядная трубка устанавливалась так, что ее ось была направлена вдоль оптической оси спектрографа. Давление паров измерялось или ртутным манометром или манометром с дибутилфталатом.

2. В спектре испускания в непроточном метане наблюдаются полосы и линии: CH — 4315 Å, CH — 3890 Å; $H_2$; H; Hg, а также полосы CO, CN, OH. Относительная интенсивность примесных полос уменьшается с увеличением давления $CH_4$.

Характер спектра зависит от давления, с увеличением которого относительная интенсивность H/CH уменьшается. Если разряд проводился в метане с большим количеством примесей (например, городской газ), то наиболее интенсивны были полосы: CN, CO, CH, OH.

Во всех исследованных нами случаях разряд сопровождается эффектом давления [1]. Этот эффект больше при меньших давлениях.

3. Разряд в парах метилового спирта, $CH_3$ OH, дает спектральные полосы и линии: CH, OH, CO, $H_2$, H, CII CI, а для непроточных паров еще и CN. Для этилового, бутилового, изоамилового спиртов получаются такие же полосы. Характер спектра спиртов также зависит от давления.

Таблица 1

**Зависимости отношения интенсивностей основных полос спектра $CH_3OH$ от давления при непроточных парах**

| № спектрограмм | Давление паров, мм рт. ст. | Отношения интенсивностей полос и линий | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $\frac{CO_{3303}}{CO_{2975}}$ | $\frac{OH_{3064}}{CO_{3303}}$ | $\frac{CH_{4315}}{OH_{3064}}$ | $\frac{H_{4861}}{CH_{4315}}$ |
| 92-III | 2 | 0,54 | 0,40 | 13 | 1,5 |
| 92-II | 6 | 0,70 | 0,32 | 4,5 | 0,63 |
| 92-I | 13 | 0,70 | 0,17 | 2,3 | 0,45 |

Для проточных паров при различной скорости откачки (различная скорость осуществлялась включением одного или двух насосов) также отмечается некоторое различие в интенсивностях спектральных полос и линий (табл. 2).

Во всех случаях ротационная структура полосы OH—3064 Å у метилового спирта сильно развита.

4. Увеличение почернения полос CO и практическая неизменность почернения полос OH с уменьшением скорости откачки (табл. 2) может говорить в пользу того представления, что CO есть продукт вторичных реакций, OH*— продукт первичных реакций.

Таблица 2

**Зависимости отношения интенсивностей полос и линий спектра $CH_3OH$ от давления и скорости откачки при проточных парах**

| Давление, мм рт. ст. | Скорость откачки | Отношения интенсивностей полос | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $\frac{CO_{3303}}{CO_{2975}}$ | $\frac{OH_{3064}}{CO_{3303}}$ | $\frac{OH_{4315}}{OH_{3064}}$ | $\frac{H_{4340}}{CH_{4315}}$ |
| 0,35 | 2φ | 0,62 | 2,2 | 2,1 | 1,2 |
| | φ | 0,71 | 1,4 | 2,3 | 1,3 |
| 0,45 | 2φ | 0,70 | 3,1 | 2,8 | 0,92 |
| | φ | 0,67 | 1,9 | 3,1 | 0,62 |
| 0,48 | 2φ | 0,75 | 2,2 | 3,5 | 0,85 |
| | φ | 0,72 | 1,7 | 3,3 | 0,95 |

Действительно, проточность паров осуществляется непрерывной откачкой насосами. При откачке парциальные давления продуктов распада должны изменяться по экспоненциальному закону:

$$P = P_0 e^{-\varphi t/v_0},$$

где $\varphi$ — скорость откачки, $v_0$ — объем разрядной зоны, но $\frac{v_0}{\varphi} = \tau$ — сред-

нее время пребывания продуктов распада в зоне разряда. Поэтому $P = P_0 e^{-t/\tau}$, если считать среднее время процесса для данной последовательности реакций за $T$, то можно написать, что

$$P = P_0 e^{-nT/\tau},$$

где $nT = t$ и $n$ — «номер» процесса. Отсюда видно, что если $T$ соизмеримо с $\tau$, то давление продуктов распада быстро уменьшается с «номером» процесса.

При уменьшении давлений $T$ растет, поэтому при малых давлениях будут появляться полосы продуктов первичных реакций наиболее интенсивно. Связь почернений со скоростью откачки и первичностью или вторичностью процессов подтверждается в опытах с разрядом в парах воды (табл. 3).

Для разрядов в парах воды известно, что OH* является продуктом первичных процессов распада, возбужденные H и O — продуктами вторичных процессов [2].

Таблица 3

**Почернения полос и линий в спектре паров воды при безэлектродном разряде**

| № спектрограмм | Скорость откачки | Давление, мм рт. ст. | Почернения | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | H-4861 Å | H-4340 Å | OH-3064 Å | OH-4649 Å |
| 137-I | 2φ | 0,55 | 2,46 | 2,30 | 1,08 | 0,38 |
| II | φ | 0,55 | 2,76 | 2,48 | 1,09 | 0,64 |
| 138-III | 2φ | 0,23 | 2,48 | 2,30 | 0,93 | 0,64 |
| IV | φ | 0,23 | 2,78 | 2,78 | 1,04 | 1,09 |
| 137-III | 2φ | 0,18 | 1,15 | 1,30 | 0,53 | 0,11 |
| IV | φ | 0,18 | 1,66 | 1,78 | 0,61 | 0,16 |

По аналогии со спектром паров $H_2O$ в электроразряде можно также показать, что радикал OH является первичным продуктом распада.

Проведенные Лайман [3] исследования распределения интенсивности вращательных линий в полосе OH-3064 Å для ветви $Q_1$ показали, что имеются два максимума интенсивности. Эти результаты интерпретируются В. Н. Кондратьевым [2] таким образом, что в разряде в парах воды происходит процесс:

$$\vec{e} + H_2O \rightarrow OH^* + H + e.$$

В этом процессе OH* получает дополнительную вращательную энергию, соответствующую максимуму интенсивности с большим квантовым числом $K$. Кроме того, может быть процесс непосредственного возбуждения OH:

$$\vec{e} + OH \rightarrow OH^* + e.$$

В этом процессе OH не может получить большие энергии вращения.

Как уже отмечалось выше для метилового спирта, ротационная структура полосы OH-3064 Å здесь также сильно развита. Это дает основание считать, что в разряде в парах $CH_3OH$ существует процесс:

$$\vec{e} + CH_3OH \rightarrow OH^* + CH_3 + e,$$

т. е. радикал OH* является первичным продуктом распада молекулы спирта. Следуя за интерпретацией Кондратьева, надо считать возможным процесс и непосредственного возбуждения OH.

Качественно спектры более сложных спиртов при безэлектродном разряде подобны спектру паров метилового спирта. По тем же соображениям, что и в случае $H_2O$ и $CH_3OH$, радикал $OH^*$ можно считать первичным продуктом распада.

Московский
инженерно-физический институт

**Цитированная литература**

1. Баландин А. А., Эйдус Я. Т., Ж. физ. хим., 7, 77 (1936).
2. Кондратьев В. Н., Свободный гидроксил, ГОНТИ, М.— Л., 1939.
3. Lyman E. R., Phys. Rev., 53, 379 (1938).